técnica

350

associação dos estudantes do instituto superior técnico

julho 1965

revista de engenharia

CIMENTO SECIL

Fábrica:

Outão — Setúbal

Telef. 228824/5

Escritório:

R. do Comércio, 56-3.º

LISBOA 2

Telef. 328201/2/3

UNIÃO ELÉCTRICA PORTUGUESA

S. A. R. L.

SEDE

Rua de Alexandre Herculano, 244 — PORTO

TELEFONES: 2 76 76 / 77 / 78 / 79 — Est. 90

DELEGAÇÃO

Rua Rosa Araújo, 35 — LISBOA

TEL.: 73 11 81/82/83/84/85/86 - 73 33 33 - 48 49 91

●

ELECTRICIDADE DO LINDOSO E DAS CENTRAIS DO FREIXO E DA CACHOFARRA

●

A **UNIÃO ELÉCTRICA PORTUGUESA** distribui, pela mais extensa rede de alta tensão em Portugal (cerca de 2 500 km), energia eléctrica em 70 concelhos, nos distritos de VIANA DO CASTELO, BRAGA, PORTO, AVEIRO, COIMBRA, VISEU, LEIRIA, SETÚBAL e ÉVORA.

confiança para a construção com

materiais novobra

EM BETÃO PRÉ-ESFORÇADO

pavimentos
coberturas
vigas de grande vão
asnas
perfis

SOCIEDADE DE PRÉ-FABRICAÇÃO E OBRAS GERAIS, NOVOBRA, LDA.
AV. EST. UNIDOS DA AMÉRICA, 100, 5.º D. - TEL. 77 48 52/766446 - LISBOA-5

CORRENTES DE TRANSMISSÃO

PARA

INDÚSTRIA, AGRICULTURA, ETC.

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

AUTO-LUSITANIA
ALFREDO DUARTE, LDA.

AVENIDA DA LIBERDADE, 73-79
LISBOA

técnica

Redacção e Administração: AVENIDA ROVISCO PAIS, I.S.T. * TELEF. 77 54 49 * LISBOA-1

— DIRECTOR
J. F. GOMES DE PINA

— ADMINISTRADOR
ASSIS F. MARTINS

— SECRETARIO
J. M. COSTA MONTEIRO

— REDACTORES
HELENA ALVES
BARBOSA COLEN
GIRÃO PINA

EDITOR E PROPRIETÁRIO
ASS. DOS EST. DO IST

PUBLICAÇÃO PERIÓDICA
MENSAL

ANO XL N.º 350
JULHO DE 1965

ASSINATURAS:

	3 N.os	6 N.os	10 N.os
Continente e Ilhas	37$50	60$00	110$00
Ultramar Português e Espanha	—	85$00	120$00
Estrangeiro	—	70$00	130$00

NUMERO AVULSO 15$00

COMPOSTO E IMPRESSO
NA
Tip. JORGE FERNANDES, L.da
RUA CRUZ DOS POIAIS, 103
LISBOA

SUMÁRIO

CAPA — Ponte sobre o Tejo em Lisboa — Viaduto de acesso Norte em fase de conclusão, e acesso rodoviário à Zona de Alcântara.

Págs.

Domínios de predominância estável dos constituintes dos sistemas químicos envolvendo soluções aquosas
Por Isabel Maria Meleças Gago e pelos alunos do 6.º ano do Curso de Engenharia Química . 601

Pozolanas de alta reactividade inicial — I A reactivação da Pozolana natural
Por A. de Sousa Coutinho 619

Notas informativas — **Elementos sobre a produção e o consumo de energia na rede eléctrica nacional** 540

A avaliação do comportamento da madeira tratada através dos ensaios de campo
Por J. E. Barreiros dos Reis 641

Condensação aldólica e reacções de Cannizzaro Pentaeritritol e suas aplicações
Por Hugo Casinhas da Silva e Luiz Matos Chaves 649

Do Mundo Técnico 659

Biblioteca 665

OS ARTIGOS PUBLICADOS NESTA REVISTA SÃO DA EXCLUSIVA RESPONSABILIDADE DOS AUTORES

Índice Alfabético dos nossos anunciantes

A — Pág.

Aguiar & Melo, Lda. XXXI
A. Johnson & Co (Portugal), Ltd. . . XXX
Asea Eléctrica Ld.ª XVII
Auto-Lusitânia . . . . . 2.ª da capa

B

Bell's e Comp. XXXV

C

CIDEX IV
Cimento Secil . . . . . 2.ª da capa
Companhia de Cimentos Brancos . . VIII
Companhia Portuguesa de Fornos Eléctricos XXXII
Companhia Portuguesa de Trefilaria XX
Companhia União Fabril XIV
C. Santos, Ltd.ª . . . . . V e VI
Construções Técnicas XXV

E

EFACEC XXVI
Electro-Arco, Ltd.ª IV
Empresa de Cimentos de Leiria . . XXXVII
Empresa Electro Cerâmica XXIX
Empresa de Produtos Asfálticos. . . X
Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ltd.ª . . . . . 3.ª da capa
Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos XI
Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações XVI

F

Fábrica Portugal II
Fanafel XVI
Fundações Franki, Lda. I

G

George Fischer III
Guedes & Almeida, Lda. XXXVI

H

Harker Sumner & C.ª, Ltd. XXXIII

I — Pág.

I. C. I. XII
I. S. T. XXVII
Impermeábilis XX
Isola XXVII

J

Jayme da Costa, Lda XV
Johann Keller XXXVIII

L

LISNAVE XXVIII

M

MAGUE XIII
Metalúrgica Duarte Ferreira XVIII
Mobil Oil Portuguesa . . . . . 4.ª da capa
Monteiro Gomes, Lda. XXXIV

N

Novobra, Lda. . . . . 2.ª da capa

P

Patrick Thompson, Lda. XXXVIII
Pévolon XXVIII

Q

Quimicor, S.A.R.L. XIX

S

Soc. Const. Amadeu Gaudêncio . . XXIX
Sociedade Portuguesa Cavan . . . VIII
Sondagens e Fundações A. Cavaco . IV
Sondagens Ródio, Ltd.ª XXXVIII
Sotécnica XXXVIII
Standard Eléctrica VII
S. T. E. T. XXI

U

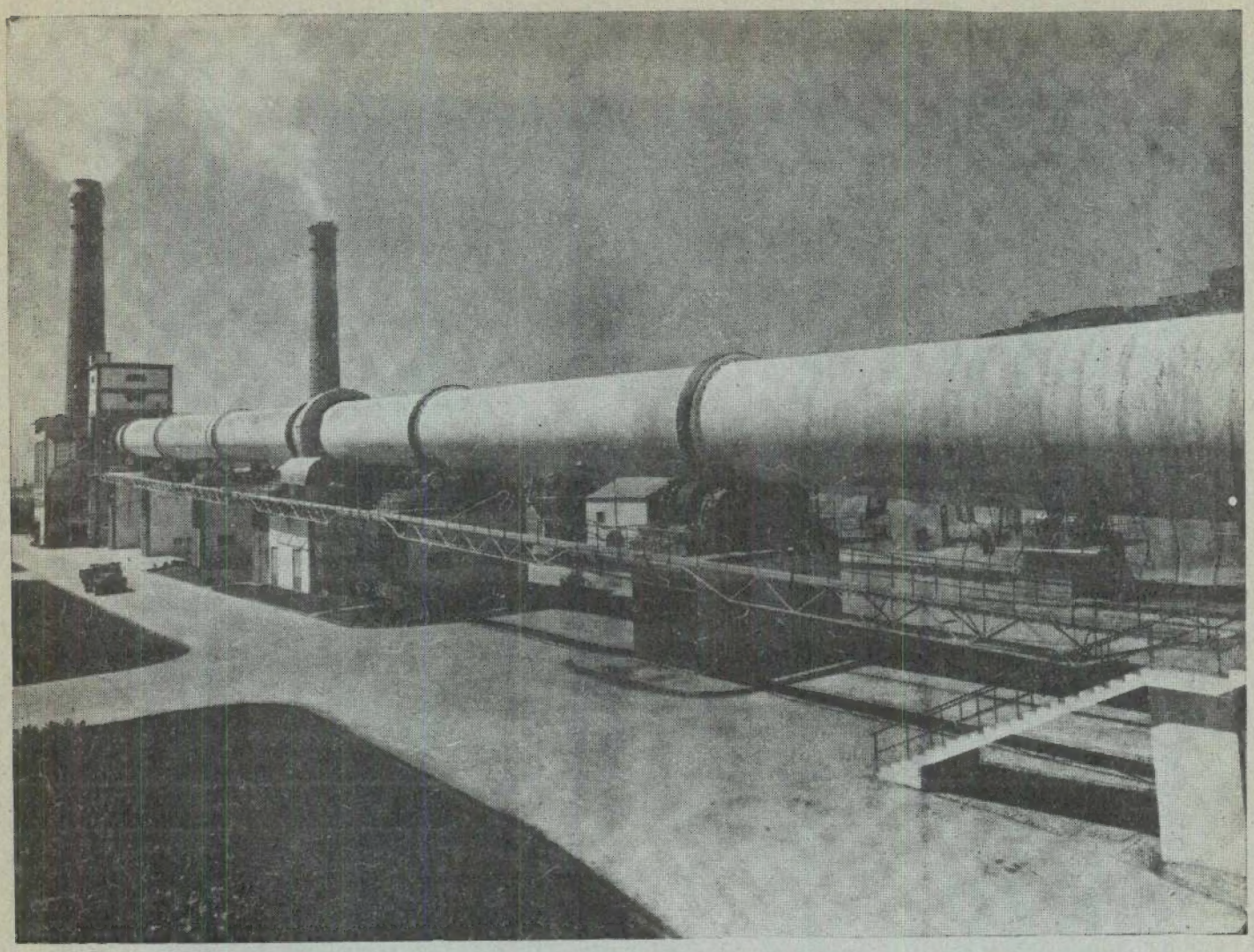
União Eléctrica Portuguesa . . . . . 2.º da capa

V

Vasco Pessoa, Lda. XX
Von Roll IX

W

Wild Portugal, Lda. XVII



COMPANHIA CIMENTO TEJO
(Alhandra)

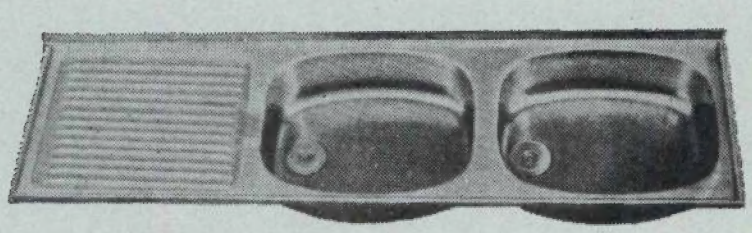
5.ª LINHA FABRIL

Assente sobre 407 Estacas Franki

FUNDAÇÕES FRANKI, L.DA

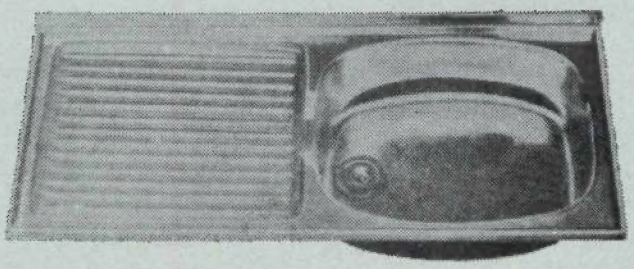
Rua Braamcamp, 13, 3.° — Lisboa — Telef. PPC 73 41 12 — End. Tel. FRANKI

LAVA-LOUÇAS EM AÇO INOXIDAVEL



Modernize os lares de Portugal, usando nas suas cozinhas Lava-Louças em AÇO INOXIDÁVEL. Concepção e execução da

FABRICA PORTUGAL



elegantes e higiénicos · duração ilimitada · revestidos de isolante especial · fornecidos com sifão de segurança · não partem a louça

- 8 MODELOS STANDARD · OUTROS MODELOS FORA DE SÉRIE
- MODELOS ESPECIAIS PARA GRANDES INSTALAÇÕES
- IGUAIS AOS MELHORES ESTRANGEIROS

À VENDA NAS BOAS CASAS DA ESPECIALIDADE E NOS SEUS SALÕES DE EXPOSIÇÃO E VENDA

PRAÇA DOS RESTAURADORES · RUA FEBO MONIZ

Empirismo ou Exactidão cientifica

«A experiência é tudo» esta divisa do velho moldador pertence ao passado.

Sómente ensaios sistemáticos em laboratorio conseguem a exactidão dum conhecimento real da natureza da areia.

Os aparelhos +GF+ para o controle das areias

são a base da elaboração de areias tendo caracteristicas optimas para obter uma superficie impecável nas peças moldadas.

Georges Fischer Sociedade Anónima
Schaffhouse (Suiça)

Telefone: (053) 5 60 31 / 5 70 31
Telescriptòr: 52915 geofischer schf

GM 1293/5

Bombas centrífugas «PACIFIC»

Construídas por

Batignolles - Chatillon

Especialmente destinadas para:

— Petróleos
— Indústrias químicas
— Construções navais
— Centrais eléctricas
— Alimentação de caldeiras
— Etc., etc.

Sob as condições de funcionamento seguintes:

— Débitos: 1 m³/h a 10.000 m³/h
— Pressões: altas e baixas
— Temperaturas: −180° C + 500° C
— Líquidos: corrosivos ou não

Para estudos e orçamentos, consultar o representante em Portugal:

CIDEX — Comércio Internacional
e Representações Industriais, Lda.

Av. Casal Ribeiro, 46-2.°/Telef. 73 53 07/LISBOA 1

Pesquisas e captações de água

Sondagens

Rebaixamento de níveis aquíferos

Injecções e consolidações de terrenos

Fundações

Estacas de betão

SONDAGENS E FUNDAÇÕES A. CAVACO, LDA.

R. RODRIGO DA FONSECA, 62, R/C ESQ. — LISBOA-1
— TELEF. 73 35 48 - 5 95 62 - 55 36 73

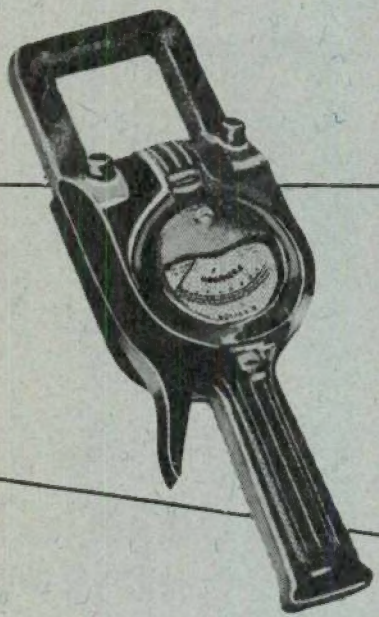
ELECTRO-ARCO
LIMITADA

ELECTRODIOS
POSTOS E ACESSORIOS
PARA A SOLDADURA ELECTRICA

MATERIAL APROVADO PELO
LLOYD'S REGISTER OF SHIPPING

FÁBRICA E LABORATÓRIOS
VENDA NOVA — AMADORA
LISBOA
RUA SILVA CARVALHO, 239 — TEL 683649
PORTO
RUA DO BOLHÃO, 216 — TEL 21277

PINÇAS FERRANTI



PINÇAS VOLT — AMPERIMÉTRICAS

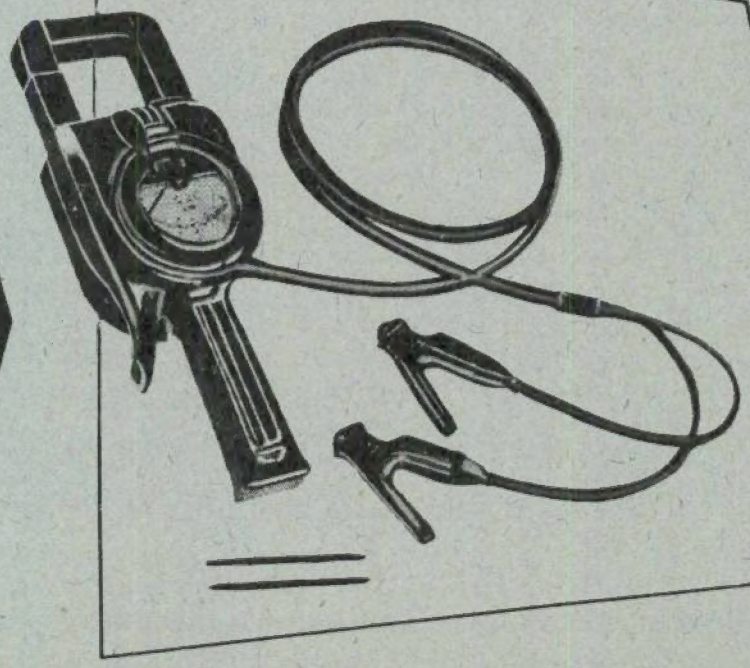
7 ESCALAS

EM AMPÈRES	EM VOLTS
0 – 10 AMPS.	0 – 150 V
0 – 25 »	0 – 600 »
0 – 100 »	
0 – 250 »	
0 – 1000 »	

PINÇA WATTIMÉTRICA

7 ESCALAS

0 – 3 KW
0 – 6 »
0 – 12 »
0 – 30 »
0 – 60 »
0 – 120 »
0 – 300 »

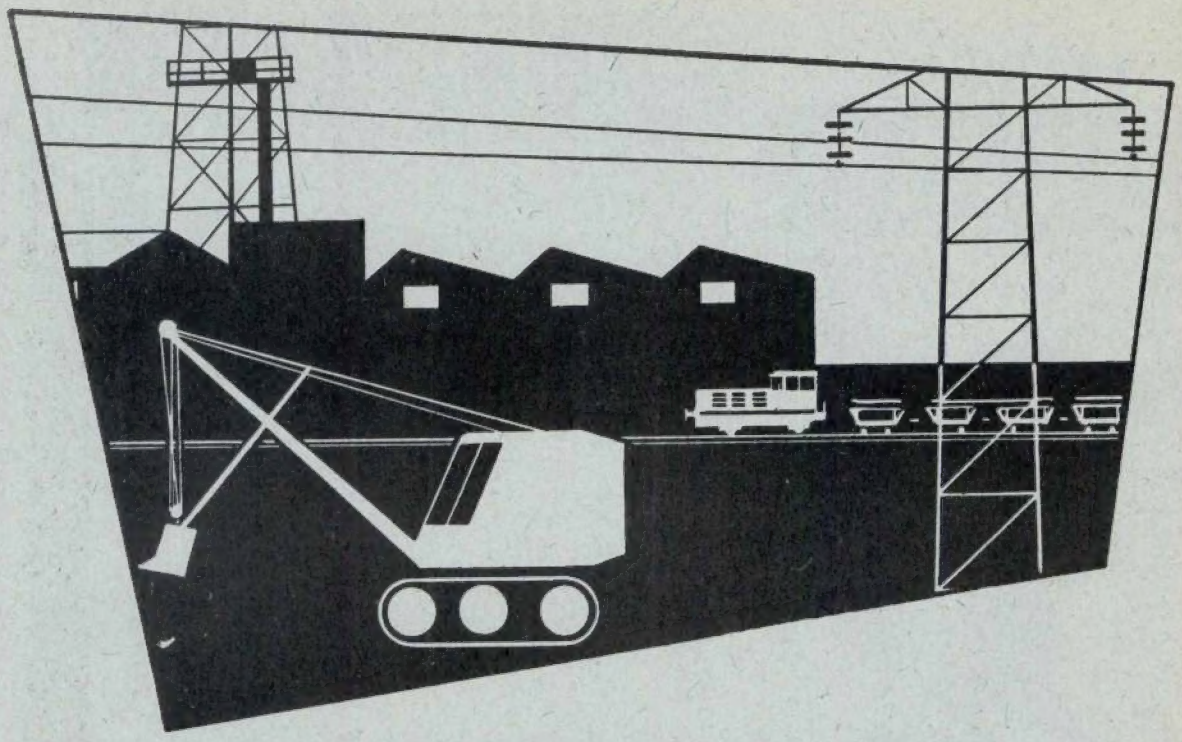


REPRESENTANTES:

C. SANTOS, S. A. R. L.

29, AVENIDA DA LIBERDADE, 41 — LISBOA

DIVISÃO MARÍTIMA E INDUSTRIAL
AVENIDA DA LIBERDADE, 29-41 — LISBOA
160, RUA STA. CATARINA, 168 — PORTO



MERCEDES-BENZ

MOTORES INDUSTRIAIS DIESEL

MOTORES PARA TODAS AS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS
FAMOSOS EM TODO O MUNDO PELA SUA GRANDE ROBUSTÊS. ECONOMIA
DE CONSUMO E FACILIDADE DE MANUTENÇÃO
MODELOS DESDE 15 A 2.500 H. P.

EM ARMAZÉM:

MODELO M B 841 B	25 H. P. — 1.000 R. P. M.
MODELO M 202 B	55 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 203 B	90 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 204 B	120 H. P. — 1.200 R. P. M.

OUTROS MODELOS PARA ENTREGA MUITO RÁPIDA

MOTORES A 4 TEMPOS · ARREFECIMENTO POR ÁGUA
ARRANQUE A AR COMPRIMIDO OU ELÉCTRICO

REPRESENTANTES C. SANTOS, S. A. R. L. — DIVISÃO MARÍTIMA E INDUSTRIAL

29, AV. DA LIBERDADE, 41 — LISBOA
160, R. DE S.TA CATARINA, 168 — PORTO

E NÃO FOMOS SÓ NISTO OS PRIMEIROS!

EM 1930 EXPERIMENTÁMOS O PRIMEIRO TUBO COM VARREDURA E SINCRONIZAÇÃO ELECTRÓNICA. FOI FARNSWORTH O CIENTISTA A QUEM SE DEVE A TELEVISÃO DE HOJE.

A ITT JÁ OBTEVE 20.000 PATENTES DOS SEUS INVENTOS E APERFEIÇOAMENTOS EM RADAR, TV, NAVEGAÇÃO AÉREA, LAZERS, ETC. TUDO ISTO SERIA DE ESPANTAR SE NÃO SE TRATASSE DO RESULTADO OBTIDO POR 200.000 PESSOAS ESPALHADAS POR MAIS DE 100 FÁBRICAS ESPALHADAS POR 51 PAÍSES

A **Standard Electrica, S.A.R.L**

É UMA ASSOCIADA DA **ITT**

O EMPREGO DO CIMENTO BRANCO...

permite acabamentos mais perfeitos, mais duradouros e muito mais económicos

Estude a vantagem do emprego do

CIMENTO BRANCO LUSO

Consulte os distribuidores gerais

No Sul: **SCIAL** — T. do Corpo Santo, 15 — Telef. 66 61 86 — Lisboa
No Norte: **SCIAL** — R. do Bonjardim, 205 — Telef. 2 5779 — Porto

CAVAN

SOCIEDADE PORTUGUESA

✱

POSTES DE BETÃO PARA LINHAS ELÉCTRICAS
MOSAICOS E AZULEJOS

COLUNAS PARA ILUMINAÇÃO PÚBLICA
MANILHAS PARA ESGOTOS

✱

RUA D. ESTEFÂNIA, 94-A
TELEF. 47812-50129
LISBOA

VON ROLL S.A.

Fábrica de Klus (Suiça)

Representantes em Portugal:
Socotel, Lda.
Rua Sá da Bandeira, 651-4º, Porto
Tel. 27013

Prensas de extrusão
Prensas de estampar
Prensas de forjar
Prensas de estirar
Prensas de andares
Prensas para matérias sintéticas
Filtros-prensas

prensa de extrusão, horizontal, para barras, tubos, perfilados e fios de metais leves ou não-ferrosos, com comando directo por bombas reguláveis ou por acumuladores

Celulite

ISOLAMENTO
TÉRMICO DAS
CONSTRUÇÕES

PAVIMENTOS
*
TECTOS
*
PAREDES
*
CÂMARAS
FRIGORÍFICAS
*
ISOLAMENTOS
INDUSTRIAIS

Terraços e pavimentos isolados com CELULITE no edifício da Comp.ª de Seguros Fidelidade — P. das Águas Livres — Lisboa

SETH, LDA. • RUA FILIPE FOLQUE, 10-1.º • TEL. 73 01 56 — LISBOA

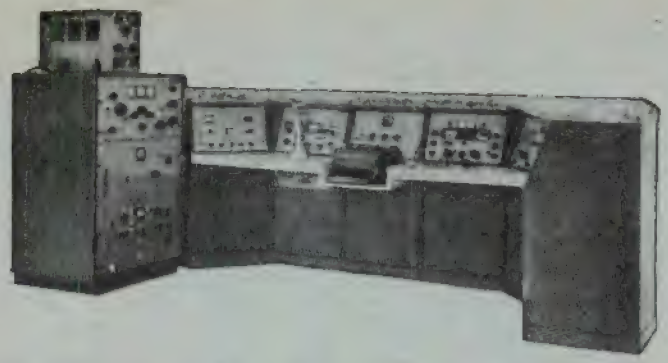
Para impermeabilizar terraços,
paredes, fundações, etc.

COLAGEM DE
TACOS DE MADEIRA

TELEF. 73 0156 TELEG. EPALDA — LISBOA

EMPREZA DE PRODUCTOS ASFÁLTICOS
IMPERMEABILISADOR
IMEPA
RUA FILIPE FOLQUE, 10-1.º - LISBOA

FÁBRICA EM SACAVÉM



Comunicações

equipamentos
e sistemas completos

- Cuidadosamente projectados
- Amplamente experimentados
- Completamente integrados

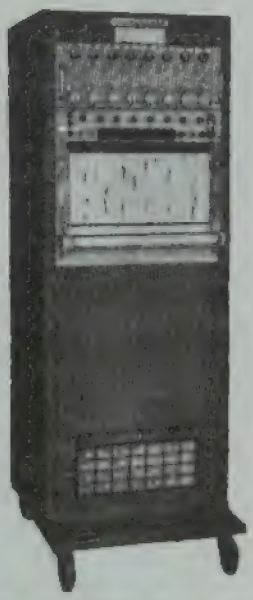
THE TECHNICAL MATERIEL CORPORATION

HEWLETT hp PACKARD

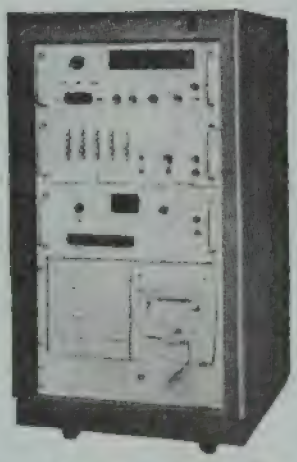
aparelhagem electrónica de medida e registo

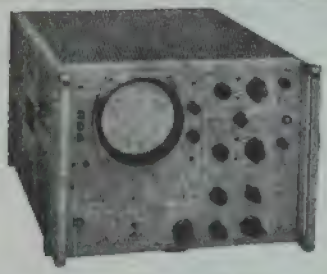
Osciloscópios, Oscilógrafos, Voltímetros electrónicos, Geradores de sinal, Contadores electrónicos, Registadores digitais, Fontes de alimentação

Registador Sanborn



Registador digital Dymec





Osciloscópio HP

Contador Electrónico HP

TELECTRA EMPRESA TECNICA DE EQUIPAMENTOS ELECTRICOS, S.A.R.L.

10.000 CIENTISTAS AJUDARAM A ESTOFAR ESTA CADEIRA

Algumas das mais essenciais matérias primas necessárias a um grande número de indústrias modernas provêm das grandes fábricas de produtos petroquímicos da ICI na Grã-Bretanha, as maiores deste país e também da Europa. Os produtos petroquímicos da ICI tornaram possível a manufactura, por exemplo, de plásticos maleáveis para mobiliário e estofos de automóveis; da fibra de polyester 'Terylene' empregada em vestuário com tão assinalado êxito; de substâncias pulverizáveis para dar efectivo combate a insectos e doenças; de detergentes para emprego no lar e na indústria.

Um autêntico exército de 10.000 trabalhadores no campo de investigação e desenvolvimento está constantemente empenhado em melhorar produtos conhecidos e em descobrir outros novos. No campo da petroquímica puzeram à disposição da indústria em Portugal—e em toda a Europa—uma vasta gama de produtos sem rival, tanto no âmbito das suas possibilidades como no que se refere a qualidade.

PRP 113

ICI EM PORTUGAL

A ICI está ao serviço da indústria portuguesa há muitos anos—durante os últimos 17, através duma Filial da I.C.I. (Export) Ltd. e desde há pouco, através de uma nova companhia, a Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L., que assumiu o encargo de levar a quantos necessitarem deles, a vasta gama dos ultra modernos produtos da ICI que inclui os plásticos, fibras, corantes, produtos químicos e petroquímicos, apoiados pela assistência técnica mais competente e actualizada.

ICI

A ICI fabrica e vende produtos químicos em todo o mundo

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD, LONDON, ENGLAND
Em Portugal:
Imperial Chemical Industries (Portugal) S.A.R.L., Lisboa

técnica

DIRECTOR: J. F. GOMES DE PINA

Ano XL — N.º 350 Julho de 1965

C.D.U 541.138.(084)

DOMÍNIOS DE PREDOMINÂNCIA ESTÁVEL DOS CONSTITUINTES DOS SISTEMAS QUÍMICOS ENVOLVENDO SOLUÇÕES AQUOSAS

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO
Eng. Quím.-Industrial (I. S. T.)
(Assistente do I.S.T.)

E PELOS ALUNOS DO 6.º ANO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Os diagramas E — pH constituem uma base importante para a previsão do comportamento químico dos constituintes dum dado sistema, perante determinadas condições.

Porém uma objecção se lhes opõe, visando a sua generalidade restrita: pensa-se, se o trabalho um tanto árduo, que o seu cálculo e a sua construção implicam, não será infrutífero ou pouco rendoso pois dele apenas resultam indicações prováveis. De facto, os diagramas E — pH, como todos os métodos que se apoiam apenas sobre Estática Química não poderão nunca informar de modo completo as condições reais duma evolução química nem tão pouco traduzir o comportamento daqueles factores, como por exemplo os de natureza catalítica, cuja influência sobre a velocidade das reacções, se manifesta na maioria das vezes, de forma imprevisível.

Contudo, embora constituindo sòmente uma primeira aproximação do problema, a sua utilidade e portanto o seu interesse não deixa de ser grande, não só porque em certo número de casos podem mesmo fornecer indicações reais como porque constituem quase sempre uma primeira directriz, ou seja, uma orientação segura para resolver o problema. Demonstram-no o número já relativamente elevado de publicações e em especial a do Atlas Geral dos diagramas (1) correspondentes aos equilíbrios electroquímicos dos sistemas constituídos por cada um dos elementos do quadro periódico e pela água, publicação esta iniciada e dirigida por Marcel Pourbaix, a quem se devem a estruturação do método e os primeiros traçados destes diagramas, quando da publicação da sua tése (2) feita em 1945.

Pourbaix e outros autores têm ainda estabelecido diagramas mais completos do que aqueles, mas que não figuram no Atlas recentemente publicado, e nos quais comparticipam, além dos iões da água outros iões complexantes como o CN^- ou precipitantes como o $CO_3^=$ etc.

Sob o ponto de vista corrosionístico apresentam especial interesse os diagramas em que intervêm os aniões do ácido carbónico, assim como ele próprio; portanto os diagramas

do tipo $M - CO_2 - OH_2$ podem ser considerados como muito importantes. O presente estudo diz respeito a este último caso e visa a divulgação dos diagramas deste tipo mas, análogamente ao que já se fez numa anterior publicação (3) semelhante a esta, o que se procura aqui essencialmente é mostrar como podem ser adaptadas, aos diversos casos reais, algumas das informações por ele fornecidas. Trata-se além disto também, dum estudo de carácter didático.

Porque se encontram descritos em diversos trabalhos (1) (2) (3) os métodos de cálculo e do traçado dum diagrama E — pH afigura-se-nos desnecessário repetir os respectivos pormenores.

Há apenas a notar que nos diagramas ternários tem de se atender a um novo parâmetro o qual, no caso presente, é a concentração de CO_2 cuja variação não é susceptível de ter um novo eixo coordenado num plano E — pH visto se tratar agora de quatro variáveis. Isto obriga portanto a que se tracem tantos diagramas individuais quantos forem os valores das concentrações a considerar, fixando em cada um deles ou a concentração do ião metálico ou a concentração do CO_2.

Nós optamos por fixar esta última.

1 — O Sistema $CO_2 - OH_2$

Embora se trate de relações extremamente simples convém considerar primeiro com mais pormenor certos aspectos dos equilíbrios do tipo ácido-base, envolvendo apenas formas dissolvidas bem como os equilíbrios heterogéneos em que podem estar presentes três fases: sólida, líquida e gasosa e um constituinte dissolvido pelo menos, além dos hidrogeniões.

No primeiro caso, representando a forma mais alcalina por A, a qual irá funcionar como aceitante de protões, pode-se traduzir um equilíbrio àcido-base pela equação:

$$a\,A + m\,H^+ \rightleftarrows d\,D + p\,OH_2 \qquad (1\text{-}1)$$

com

$$\log \frac{(A)^a}{(D)^a} = \log K - m\,p\,H \qquad (1\text{-}2)$$

onde K representa a constante de dissociação da forma ácida D.

Se se tratar dum equilíbrio heterogéneo a expressão anterior modifica-se fàcilmente. Assim no caso dum equilíbrio entre uma fase líquida em que a forma dissolvida A resulta dum gás D em contacto com aquela, e possuindo carácter de anidrido pode-se escrever:

$$\log (A) = \left(\frac{1}{a} \log K\right) - \frac{m}{a}\,p\,H + \frac{1}{a} \log p_D \qquad (1\text{-}3)$$

expressão que é ainda verdadeira no caso de estar também presente uma forma sólida.

Quer dizer (1-2) e (1-3) traduzem analìticamente a influência do pH e da pressão dum gás solúvel sobre a concentração, ou proporção relativa das concentrações das formas dissolvidas ou ainda, quando uma fase sólida está presente, a

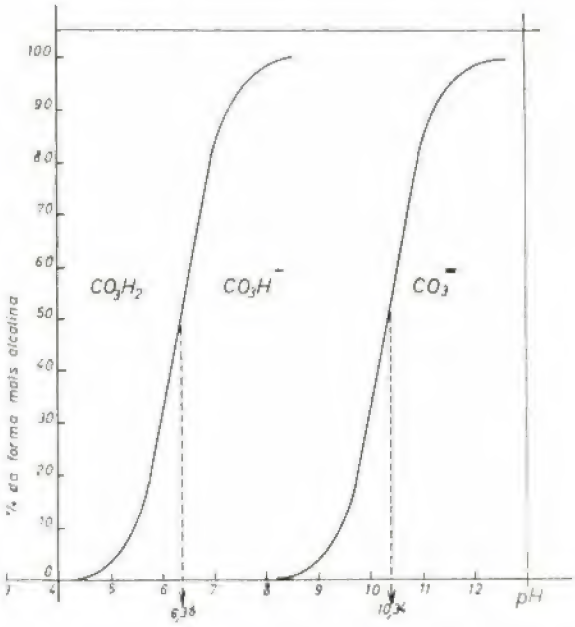


Fig. 1 — Representação gráfica da variação do pH com a % da forma alcalina dos equilíbrios traduzidos pelas equações (1-4) e (1-5)

influência da pressão do gás e do pH sobre a respectiva solubilidade.

No caso, que presentemente interessa, deste ser o CO_2, ter-se-á portanto, a 25 °C:

$CO_3H^- + H^+ \rightleftarrows CO_3H_2$ com * $K_1 = 10^{-6,38}$

$CO_3^= + H^+ \rightleftarrows CO_3H^-$ » $K_2 = 10^{-10,34}$

E por ser $a = b = m = 1$:

$$\log \frac{(CO_3H^-)}{(CO_3H_2)} = -6,38 + pH \quad (1\text{-}4)$$

$$\log \frac{(CO_3^=)}{(CO_3H^-)} = -10,34 + pH \quad (3\text{-}5)$$

Uma situação geral, ao longo de toda a escala do pH é melhor posta em evidência por meio de representações gráficas. Assim vê-se pelo gráfico da fig. 1, representativo das equaçõs (1-4) e (1-5) que para concentrações de 50 % de qualquer das formas o pH da mistura é igual a pK, facto este bem conhecido; portanto as misturas equimolares de ácido carbónico e hidrogenocarbonato e tem o pH 6,38 e a mistura hidrogenocarbonato carbonato o pH 10,34.

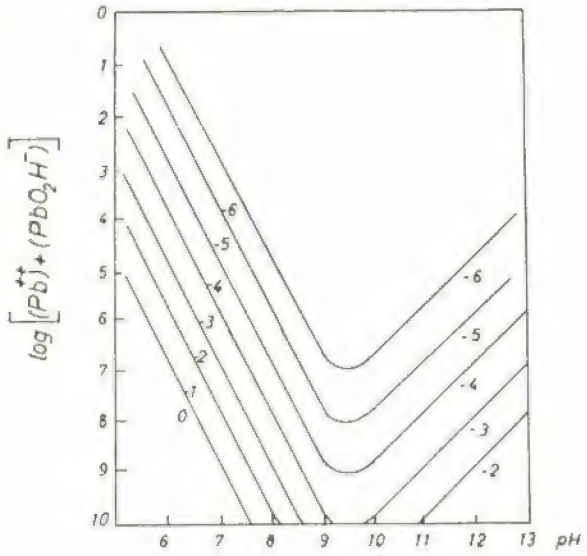


Fig. 2 — Curvas de solubilidade do CO_3Pb em função do pH, às pressões parciais do CO_2 de 10^0 até 10^{-6} (M. Pourbaix, P. Delahay, P. van Rysselberghe (9))

Se se quiser fazer esta representação num plano E — pH, os domínios de estabilidade de cada constituinte terão pois por fronteiras linhas paralelas ao eixo das tensões passando pelas abcissas 6,38 e 10,34 as quais traduzem os equilíbrios entre formas com iguais concentrações.

Estas duas rectas estão figuradas nos diagramas do Fe e do Pb por linhas a ponteado.

Quando intervém na reacção também uma forma sólida, à equação representativa do equilíbrio (1.3) poderá ainda ser aplicada e por se tratar de equilíbrios independentes da tensão, convirá usar gráficos log (A) em função de pH e de p_D onde A representa a concentração do ião metálico resultante da dissolução da forma sólida.

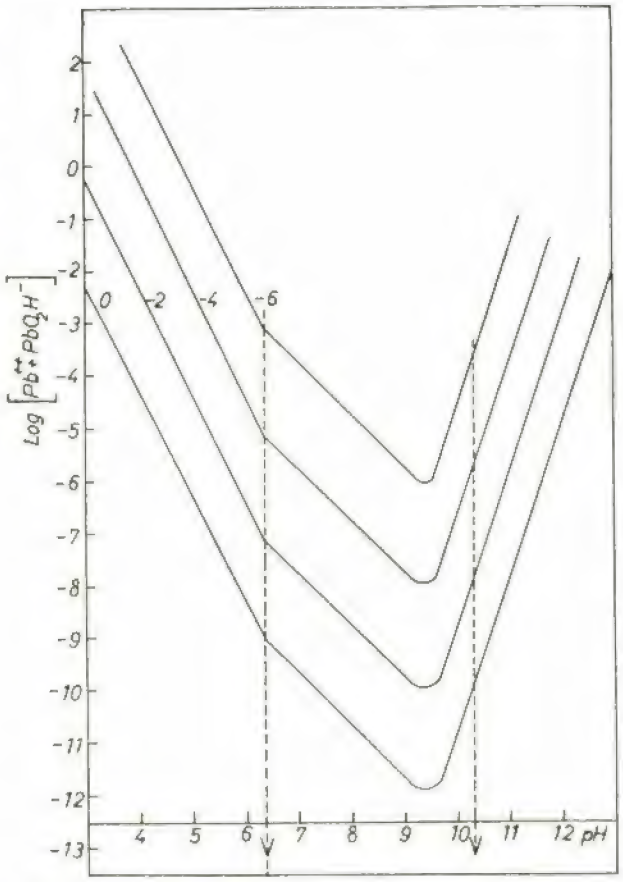


Fig. 3 — Curvas de solubilidade do CO_3Pb em função do pH considerando os valores de log $[(CO_3H_2) + (CO_3H^-) + (CO_3^=)]$ iguais a 10^0, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}

As curvas correspondentes traduzirão pois a solubilidade desta.

No caso de CO_2, como este origina por dissolução uma forma ionisável, poder-se-á também aplicar a equação (1-3) aos cada um dos equilíbrios de ionisação, dentro da região do pH correspondente à estabilidade de cada uma destas.

* K_1 e K_2 constantes de dissociações das formas ácidos. Valores calculados a partir das energias úteis de formação do CO_3H_2, CO_3H^- e $CO_3^=$ a 25 °C.

Exemplificando de modo concreto com CO_3Pb podemos escrever:

$$Pb^{++} + CO_{2\,(g)} + OH_2 \rightleftarrows CO_3Pb + 2H^+$$

$$\log [Pb^{++}] = 5{,}31 - 2{,}00\,pH - \log p_{CO_2}$$

$$Pb^{++} + CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3Pb + 2\,H^+$$

$$\log [Pb^{++}] = 3{,}76 - 2{,}00\,pH\,[CO_3H_2]$$

$$Pb^{++} + CO_3H \rightleftarrows CO_3Pb + H^+$$

$$\log [Pb^{++}] = -2{,}66 - pH - \log [CO_3H]$$

$$Pb^{++} + CO_3^{=} \rightleftarrows CO_3Pb$$

$$\log [Pb^{++}] = -21{,}4 - \log [CO_3^{=}]$$

Nas figs. 2 e 3 estão representadas as solubilidades do CO_3Pb correspondentes, respectivamente aos dois casos mencionados.

* * *

O modo como o sistema $CO_2 - OH_2$ modifica os sistemas $M - OH_2$ é portanto tão simples que dispensa comentários. Os cálculos e os diagramas a seguir indicados demonstram fàcilmente aquela mútua influência. Porém, as conclusões a tirar devem ser feitas com reserva pois embora na maior parte das vezes resultem películas insolúveis, a sua protecção apenas será efectiva quando elas não sejam porosas. Mas este aspecto do problema não pode ser resolvido pelos diagramas.

2 — DIAGRAMA DO SISTEMA FERRO — ANIDRIDO CARBÓNICO — ÁGUA A 25 °C

POR JOEL WAHNON
JORGE LIBERMANN RIBEIRO
LUÍS TAVARES QUEIMADO
RUI PEREIRA VIANA

A extrema importância do ferro como metal levou-nos a estudar este diagrama e a intenção de o divulgar levou-nos a inclui-lo aqui embora soubéssemos que E. Deltombe e M. Pourbaix o tivessem já publicado em 1954 (4).

Tal como adiante se faz para o caso do chumbo, o nosso diagrama foi obtido partindo do sistema $Fe - OH_2$, que portanto aqui também incluimos, tendo para isso utilizado cálculos já prèviamente feitos. Embora este diagrama tenha já sido inúmeras vezes publicado em diversas revistas e alguns livros não nos parece demasiado reproduzi-lo de novo e discuti-lo também, dadas as indicações úteis que fornece.

Tal como é hábito corrente agruparam-se os diversos constituintes em dois grupos-tipo: o que é constituído pelo metal e seus hidróxidos e o do metal e os seus óxidos. Quando o CO_2 interfere há a considerar também o carbonato de ferro (II), como único constituinte cuja energia de formação se conhece. Este, como se vê na fig. 7 a 10, sobrepõem-se parcialmente aos domínios dos hidróxidos e dos óxidos.

Traçamos, pois, quatro diagramas, dois correspondentes a cada grupo-tipo e a duas concentrações do CO^2, arbitràriamente escolhidas mas suficientemente afastadas 10^0 e 10^{-4}, a fim de bem pôr em evidência a sua influência sobre o sistema $Fe\text{-}OH_2$. As linhas que neles figuram marcadas 0,-2,-4,-6 correspondem, como habitualmente, às concentrações dos iões metálicos e não às do CO_2.

2.1 — Dados termodinâmicos

Fórmulas das espécies químicas	Energia útil de formação a 25°C em Kcal/mole (ΔG^{o}_{f})	Referências
a) formas sólidas		
Fe (α)	0,000	W. Latimer
$(OH)_2Fe$	—115,57	»
$(OH)_3Fe$	—166,0	»
O_3Fe	—177,1	»
O_4Fe_2	—242.4	N. B. S.
CO_3Fe	—161,06	W. Latimer
b) formas dissolvidas		
$H^{+}_{aq.}$	0,000	W. Latimer ( )
$OH^{-}_{aq.}$	— 37,595	»
$OH_{2liq.}$	— 56,69	»
$Fe^{+++}_{ap.}$	— 20,3	»
$FeO_2H^{-}_{aq.}$	— 2,53	»
$FeO_2H^{-}_{aq.}$	— 90,63	»
$FeO_4^{-}{}_{aq.}$	—111,685	»
$CO_3^{=}{}_{aq.}$	—126,22	»
$CO_3H^{-}_{aq.}$	—140,31	»
$CO_3H_{2aq.}$	—149,00	»

2.2 — Equações químicas e equações E — pH

a) Equações referentes aos diagramas cujas formas sólidas se admitiu serem apenas o ferro metal, os hidróxidos e o carbonato.

1) $Fe^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^{o}$

$$E_1 = -0{,}44 + 0{,}029_5 \log [Fe^{++}]$$

2) $Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{++}$

$$E_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

3) $(OH)_2Fe + 2H^{+} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{o} + {}_2OH_2$

$$E_3 = -0{,}047 - 0{,}059\ pH$$

4) $(OH)_3Fe + H^{+} + \varepsilon \rightleftarrows (OH)_2Fe + OH_2$

$$E_4 = 0{,}271 - 0{,}059\ pH$$

5) $FeO_2H^{-} + 3H^{+} + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^{o} + {}_2OH_2$

$$E_5 = 0{,}493 + 0{,}029_5 \log [FeO_2H^{-}] - 0{,}088\ pH$$

6) $(OH)_3Fe + \varepsilon \rightleftarrows FeO_2H^{-} + OH_2$

$$E_6 = -0{,}809 - 0{,}059 \log [FeO_2H^{-}]$$

7) $FeO_2H^{-} + H^{+} \rightleftarrows (OH_2)\ Fe$

$$pH_7 = 18{,}3 + \log [FeO_2H^{-}]$$

8) $(OH)_3Fe + 3H^{+} \rightleftarrows Fe^{+++} + {}_3OH_2$

$$pH_8 = 1{,}61 - 0{,}333 \log [Fe^{+++}]$$

9) $(OH)_3Fe + 3H^{+} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{++} + {}_3OH_2$

$$E_9 = 1{,}60 - 0{,}059 \log [Fe^{++}] - 0{,}177\ pH$$

10) $Fe^{++} + CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3Fe + {}_2H^{+}$

$$pH_{10} = 3{,}03 - 0{,}500 \log [Fe^{++}] - 0{,}500 \log [CO_3H$$

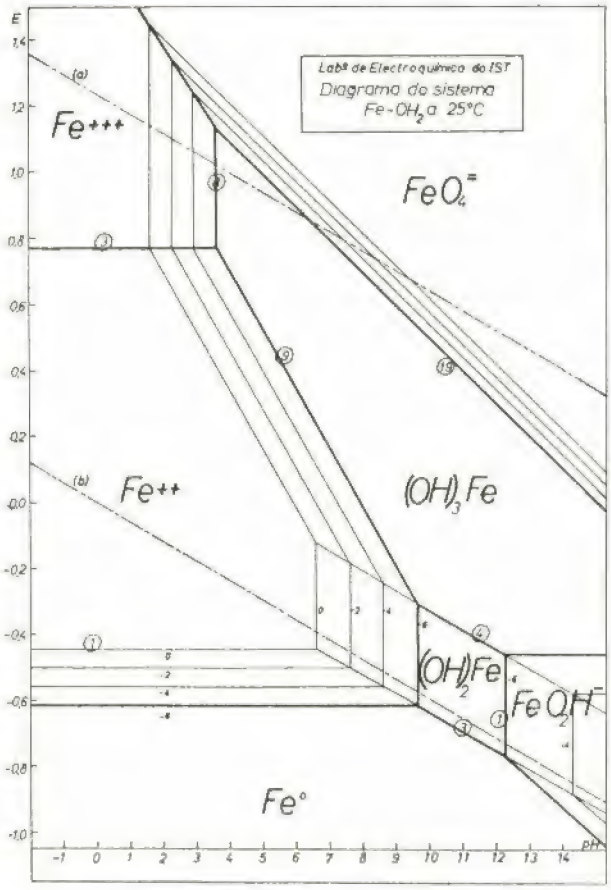


Fig. 4 — Diagrama do sistema Ferro-Água a 25°C. Consideradas como formas sólidas apenas o metal e os seus hidróxidos

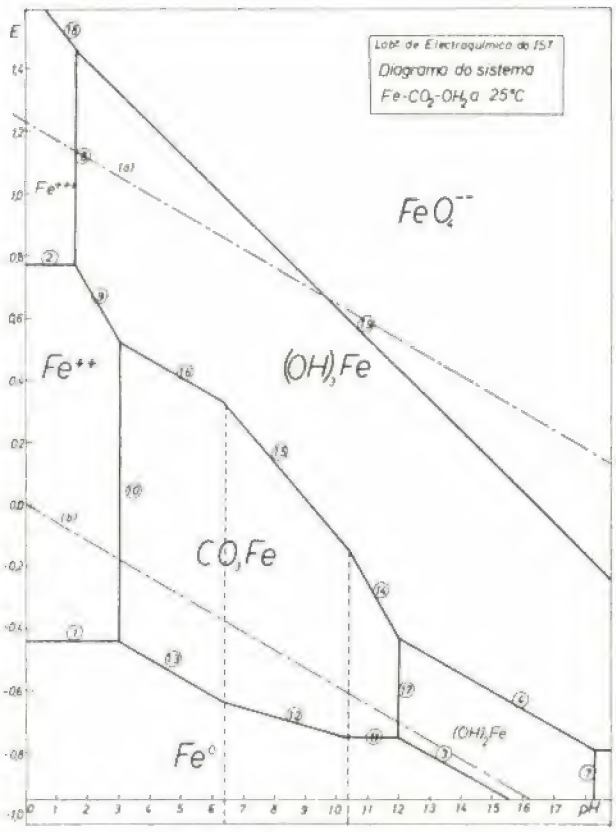


Fig. 5 — Diagrama do sistema $Fe - CO_2 - OH_2$ a 25°C. Considerou-se o CO_2 dissolvido sob as formas CO_3H_2, CO_3H^-, $CO_3^=$ e em concentração molar. Formas sólidas : o metal, os seus hidróxidos e o carbonato

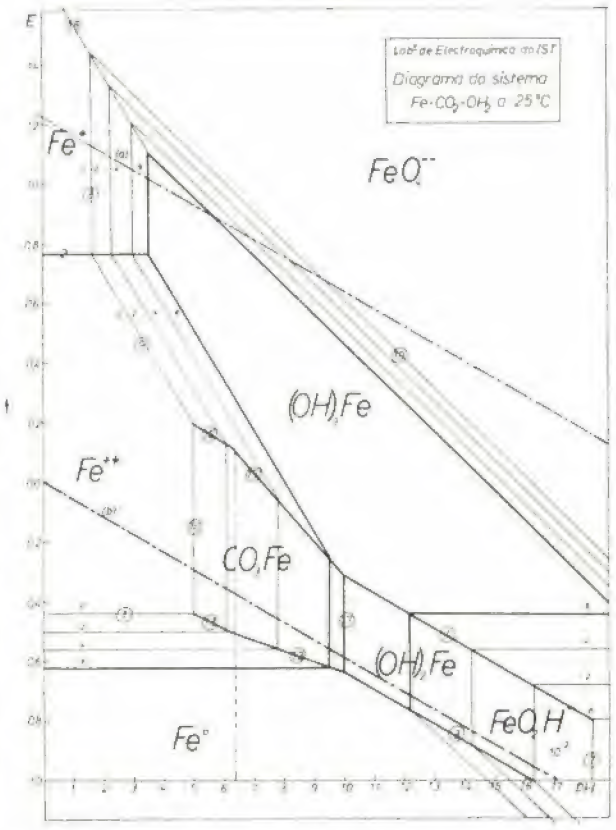


Fig. 6 — Diagrama do sistema $Fe - CO_2 - OH_2$ a 25° C. Idem fig. 5 mas correspondente à concentração 10^{-4} M do CO_2. Formas sólidas : o metal, os seus hidróxidos e o carbonato

11) $CO_3Fe + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^o + CO_3^=$

$$E_{11} = -0{,}75 - 0{,}029_5 \log [CO_3^=]$$

12) $CO_3Fe + H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^o + CO_3H^-$

$$E_{12} = -0{,}448 - 0{,}029_5 \log [CO_3H^-] - 0{,}029_5\ pH$$

13) $CO_3Fe + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^o + CO_3H_2$

$$E_{13} = -0{,}264 - 0{,}029_5 \log [CO_3H_2] - 0{,}059\ pH$$

14) $(OH)_3Fe + CO_3^= + 3H^+ + \varepsilon \rightleftarrows CO_3Fe + 3OH_2$

$$E_{14} = 1{,}68 + 0{,}059 \log [CO_3^=] - 0{,}177\ pH$$

15) $(OH)_3Fe + CO_3H^- + 2H^+ + \varepsilon \rightleftarrows CO_3Fe + 3OH_2$

$$E_{15} = 1{,}07 + 0{,}059 \log [CO_3H^-] - 0{,}118\ pH$$

16) $(OH)_3Fe + CO_3H_2 + H^+ + \varepsilon \rightleftarrows CO_3Fe + OH_2$

$$E_{16} = 0{,}700 + 0{,}059 \log [CO_3H_2 - 0{,}059\ pH$$

17) $(OH)_2Fe + CO_3^= + 2H^+ \rightleftarrows CO_3Fe + 2OH_2$

$$pH_{17} = 11{,}9 + 0{,}500 \log [CO_3^=]$$

18) $FeO_4^= + 8H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Fe^{+++}\ 4OH_2$

$$E_{18} = 1{,}701 + 0{,}0187 \log \frac{[FeO_4^=]}{[Fe^{+++}]}$$

19) $FeO_4^= + 4H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows (OH)_3Fe + OH_2$

$$E_{19} = 1{,}605 + 0{,}019_7 \log [FeO_4] - 0{,}098_5\ pH$$

b) Equações referentes aos diagramas cujas formas sólidas se admitiu serem apenas o ferro metal, os seus óxidos O_4Fe_3 e O_3Fe_2 e o carbonato.

20) $Fe^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Fe^o$

$$E_{20} = -0{,}440 - 0{,}0295 \log [Fe^{++}]$$

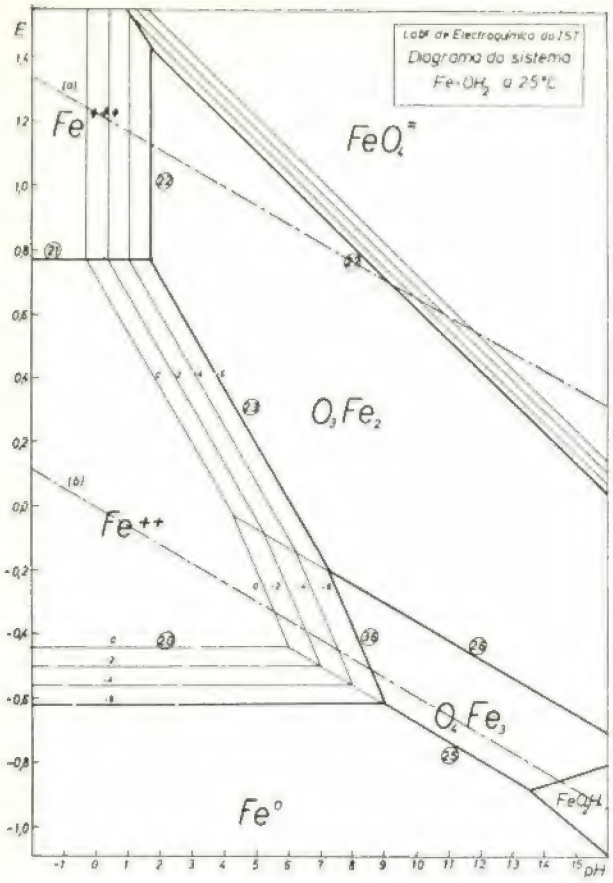


Fig. 7 — Diagrama do sistema Ferro-Água a 25° C. Consideradas como formas sólidas apenas o metal e os seus óxidos

21) $Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{++}$

$$E_{21} = 0{,}771 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

22) $O_3 Fe_2 + 6H^+ \rightleftarrows 2\,Fe^{+++} + 3\,OH_2$

$$pH_{22} = -0{,}240 - 0{,}333 \log [Fe^{+++}]$$

23) $O_3 Fe_2 + 6\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\,Fe^{++} + 3\,OH_2$

$$E_{23} = 0{,}728 - 0{,}059 \log [Fe^{++}] - 0{,}177\,pH$$

24) $O_4 Fe_3 + 8H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,Fe^{++} + 4\,OH_2$

$$E_{24} = 0{,}980 - 0{,}088 \log [Fe^{++}] - 0{,}236\,pH$$

25) $O_4 Fe_3 + 8H^+ + 8\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,Fe^{o} + 4\,OH_2$

$$E_{25} = -0{,}085 - 0{,}059\,pH$$

26) $3\,O_3 Fe_2 + 2H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\,O_4 Fe_3 + OH_2$

$$E_{26} = 0{,}221 - 0{,}059\,pH$$

27) $2\,FeO_4^{=} + 10\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows O_3 Fe_2 + OH_2$

$$E_{27} = 1{,}714 + 0{,}019_7 \log [FeO_4^{=}] - 0{,}098_5\,pH$$

28) $CO_3 Fe + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Fe^{o} + CO_3 H_2$

$$E_{28} = -0{,}262 + 0{,}029_5 \log [CO_3 H_2] - 0{,}059\,pH$$

29) $CO_3 Fe + H^+ + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{o} + CO_3 H^-$

$$E_{29} = -0{,}450 + 0{,}020_5 \log [CO_3 H^-] - 0{,}028_5\,pH$$

30) $CO_3 Fe + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Fe^{o} + CO_3^{=}$

$$E_{30} = -0{,}755 + 0{,}029_5 \log [CO_3^{=}]$$

31) $O_4 Fe_3 + 3\,CO_3^{=} + 8\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,CO_3 Fe + 4\,OH_2$

$$E_{31} = 1{,}920 + 0{,}088_5 \log [CO_3^{=}] - 0{,}236\,pH$$

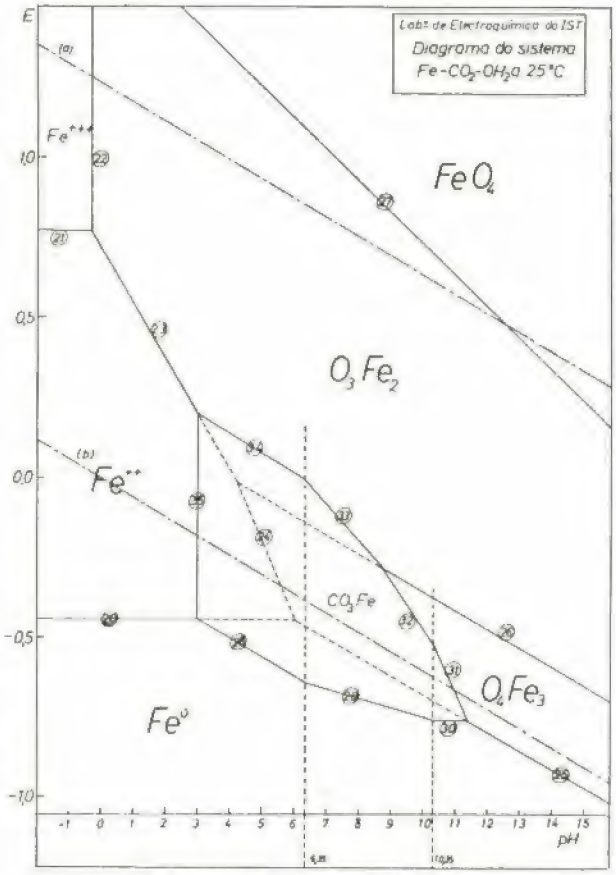


Fig. 8 — Diagrama do sistema Fe - CO_2 - OH_2 a 25° C. Considerou-se o CO_2 dissolvido sob as formas CO_3H_2, CO_3H^-, $CO_3^{=}$ e em concentração molar. Formas sólidas: o metal os seus óxidos e o carbonato

32) $O_4Fe_3 + 3\,CO_3H^- + 5\,H^+ +$

$$+ 2\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,CO_3Fe + 4\,OH_2$$

$$E_{32} = 1{,}010 + 0{,}088_5 \log [CO_3H^-] - 0{,}148\,pH$$

33) $O_3Fe_2 + 2\,CO_3H^- + 4^+ +$

$$+ 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\,CO_3Fe + 3\,OH_2$$

$$E_{33} = 0{,}747 + 0{,}059 \log [CO_3H^-] - 0{,}118\,pH$$

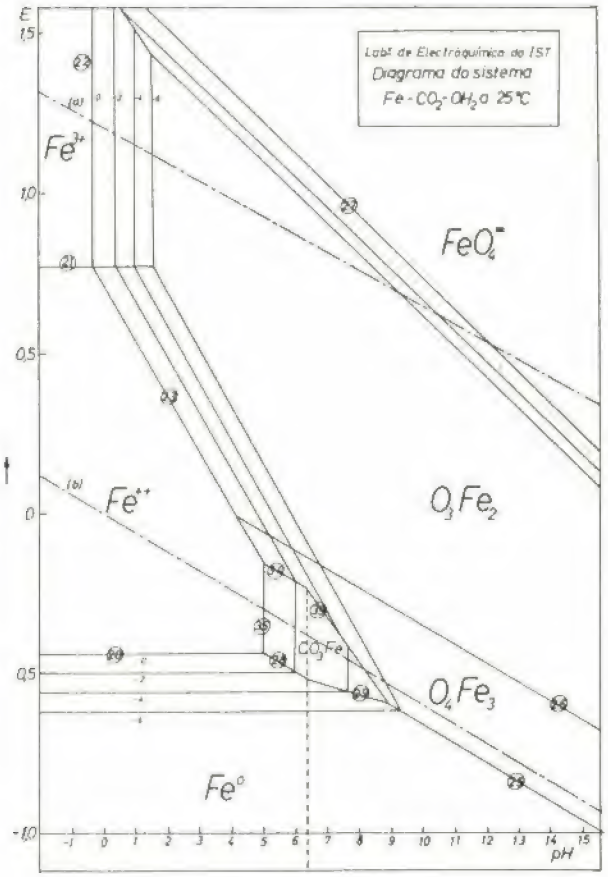


Fig. 9 — Diagrama do sistema Fe - CO_2 - OH_2 a 25° C. Considerou-se o CO_2 dissolvido sob as formas CO_3H_2, CO_3H^-, $CO_3^=$ e em concentração 10^{-4} M. Formas sólidas: o metal, os seus óxidos e o carbonato

34) $O_3Fe_2 + 2\,CO_3H_2 + 2\,H^+ +$

$$+ 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\,CO_3Fe + 2\,OH_2$$

$$E_{34} = 0{,}370 + 0{,}059 \log [CO_3H_2] - 0{,}059\,pH$$

35) $CO_3Fe + 2\,H^+ \rightleftarrows Fe^{++} + CO_3H_2$

$$pH_{35} = 3{,}02 - 0{,}500 \log Fe^{++} -$$

$$- 0{,}500 \log [CO_3H_2$$

2.3. Os diagramas como base de interpretação dalgumas propriedades do ferro

Sem a preocupação de qualquer sistematização escolhemos algumas propriedades do ferro que nos ocorreram e procuraremos mostrar como elas se enquadram dentro do esquema ideal dos diagramas e estes permitem prevê-las de modo correcto. Daremos poucos exemplos a fim de não alongar em demasia este estudo.

2.3.1 — Variação da tensão do ferro com o pH. Corrosão do ferro nas soluções ácidas

A simples observação de posição relativa das linhas (*b*), representativa da redução da água, e a do equilíbrio de ferro metálico com os seus iões, permitem afirmar dada a baixa sobretensão do hidrogénio sobre o ferro, que este quando imerso em soluções ácidas deverá apresentar uma *tensão mista*, situada portanto entre a sua tensão reversível e a dum electrodo de hidrogénio ao pH considerado. Quer dizer, a zona dos pH da região ácida é uma zona de *corrosão do ferro*.

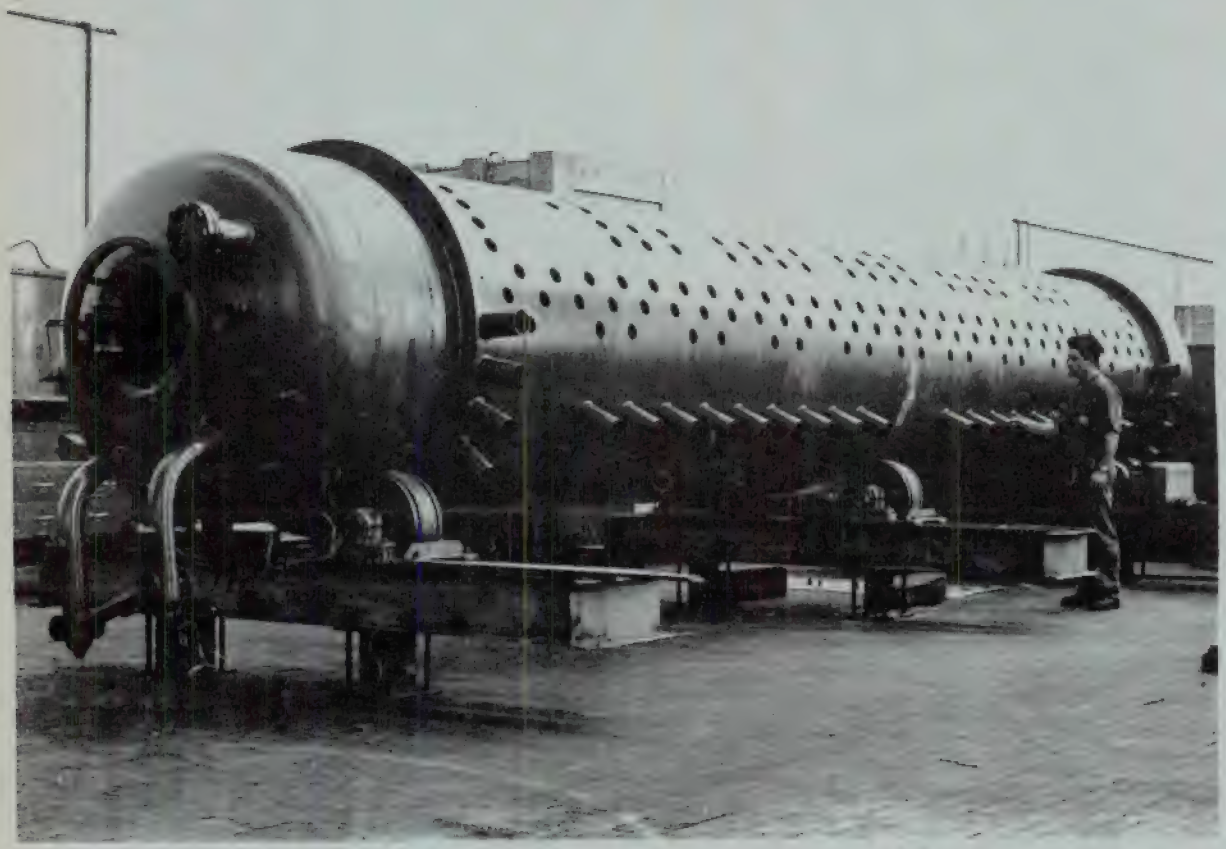
Admitindo que a sobretensão do hidrogénio seja independente do pH o diagrama obrigaria pois a que a variação $\frac{dE}{dpH}$ da tensão de corrosão deva ser linear e representada por uma recta com o coeficiente angular negativo; sòmente quer o valor exacto deste, quer a posição da recta relativamente às outras duas, não podem ser previstos com exactidão.

Ora a experiência confirma que, no seu comportamento real, o ferro imerso em soluções ácidas, desarejadas, exibe de facto uma tensão que segue uma lei de variação linear com o pH como o demonstraram as inúmeras medidas experimentais (5) realizadas durante a década 1924-34.

Todas essas experiências conduziram a variações rectilíneas, sòmente as inclinações das rectas obtidas variam bastante de autor para autor, facto que pode ser atribuído a deficiências experimentais ou à natureza das impurezas do metal.

Mais recentemente uma experiência realizada por M. Stern (6) com extremos cuidados (soluções puríficas por pre-electrólise soluções desarejadas, etc.) conduziram aos resultados apresentados na fig. 10. Fica assim demonstrado que a tensão mista (tensão de corrosão) do ferro segue uma lei de variação com o pH muito vizinha da

MAGUE



Um dos dois Barriletes de Caldeira (Ø 1600 mm; 40 Kg / cm 2; 7 5000 Kg /h.)fornecidos para a central térmica II de Lourenço Marques.
(Colaboração com Sulzer Fréres)

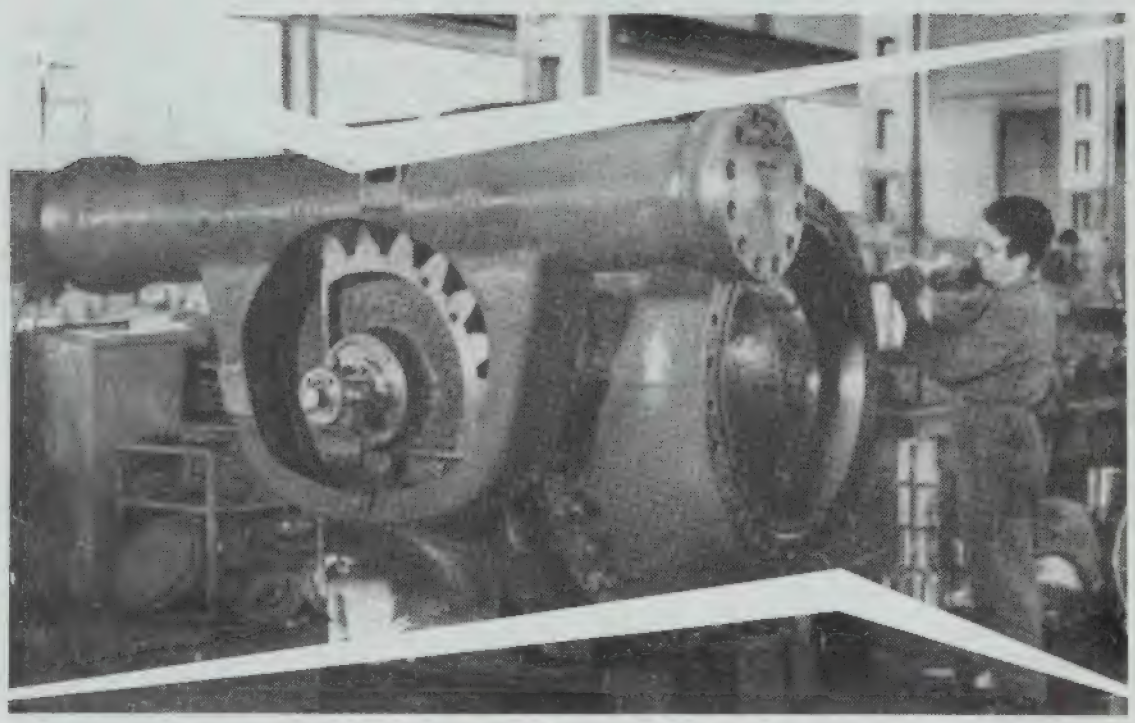
PONTES ROLANTES ——————— *Projecto e fabrico*
GUINDASTES ——————— *Projecto e fabrico*
APAR. DE ELEVAÇÃO ESPECIAIS — *Projecto e fabrico*
TURBINAS HIDRÁULICAS ——— *Fabrico segundo licença de A. C. M. de Vevey*
TURBINAS A VAPOR ——— *Fabrico segundo licença de Brown Boveri, Cie*
EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS

CONSTRUÇÕES METALOMECANICAS **MAGUE** S.A.R.L.

ALVERCA DO RIBATEJO — PORTUGAL

aços vazados
ferros meehanite
mecânica MÉDIA E PESADA
construções metálicas

COMPORTAS
TURBINAS
CONDUTAS FORÇADAS
RESERVATÓRIOS SOB PRESSÃO
PERMUTADORES DE CALOR



Centrais Hidráulicas

Válvula Esférica para Lomaum

DMM

DIVISÃO METALO-MECÂNICA
COMPANHIA UNIÃO FABRIL

AVENIDA 24 DE JULHO, 170 — LISBOA 2 ✦ TELEFONES 67 04 21 E 67 20 61 ✦ TELEGRAMAS: METALOFABRIL

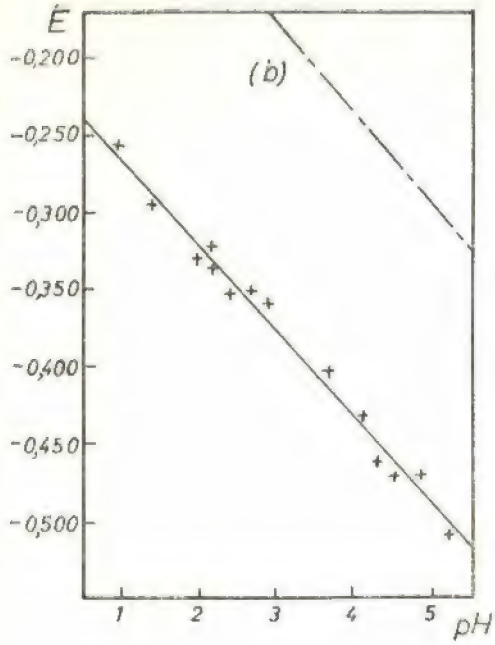


Fig. 10 — Tensão permanente do ferro, ao fim de 3 h de imersão em soluções perfeitamente desarejadas de Cl Na a 4 % e a 25° C.

Experiências de Milton Stern (6)

$$\frac{dE}{dpH} = -0{,}056 \text{ Volt/pH}$$

b) Do sistema H^+/H_2

$$\frac{dE}{dpH} = -0{,}059 \text{ Volt/pH}$$

dum electrodo de hidrogénio, pelo menos até pH = 5. Assim, como os resultados mostram, esta tensão mista, aos muito baixos valores do pH, aproxima-se muito mais da dum electro reversível de hidrogénio do que da tensão reversível do ferro, — 0,62 V (correspondente à concentração 10^6 dos iões ferrosos).

Quer dizer: em soluções não agitadas e perfeitamente desarejadas o ferro comporta se quase como um electrodo de hidrogénio. Isto é explicável se se admitir o facto, muito provável, de que o hidrogénio descarregado nas zonas catódicas da superfície constitua fina camada adsorvida que restringe as áreas do metal nu. Os diagramas de Evans explicariam relativamente bem o facto, ainda que de modo qualitativo; os diagramas E — pH prevêm-no pois que as zonas inferiores à recta (b) são zonas de predominância de H_2.

Continuando a considerar as soluções ácidas vejamos o que se passa quando as soluções são arejadas, isto é, quando o O_2 interfere. Agora há a considerar a recta de oxidação de água (a) e com mais forte razão será de prever uma tensão mista para o ferro; sòmente o problema complica-se porque não sendo a forma oxidante ionizada, o seu acesso até à interfase metal-solução será lento (na ausência de agitação). Além disto há duas reacções possíveis: a redução do O_2 e a dos H^+ os quais se podem realizar preferencialmente ou simultâneamente. O problema é, porém, de natureza cinética dependendo essencialmente das condições experimentais, pois está condicionado pela forma como se estabelece a difusão e a convecção do O_2 e portanto fora do alcance dos diagramas E — pH; neste caso não é pois fácil prever como se dará a variação de E com pH. Contudo aqueles mostram que às tensões de redução dos H^+ o valor de rO tem de ser extremamente alto o que implica a prática exclusão do O_2 da interfase ferro-solução.

2.3.2 — Passivação do ferro

Este problema é extremamente complexo e partanto difícil de tratar resumidamente, focaremos pois apenas certos pormenores.

Entre as diversas teorias da passivação metálica a que ocupa o papel mais destacado é a que pressupõe, como causa principal do fenómeno, a existência de camadas superficiais formadas sobre o metal, constituídas por produtos de corrosão insolúveis, geralmente óxidos de metal.

Alguns adeptos desta teoria chegam mesmo a contestar outras possíveis interpretações do fenómeno. Para estes os diagramas de Pourbaix constituiriam pois uma confirmação e uma boa base de estudo.

Porém o fenómeno é tão complexo que parece não deva ser encarado apenas sob este ângulo, pois até mesmo no caso comprovado da existência de camadas protectoras é por vezes difícil encontrar explicação teórica para os valores das tensões de passivação obtidos experimentalmente.

Na realidade, o que os diagramas E — H permitem prever, é se determinados inibidores, constituídos poriões metálicos oxigenados, poderão ou não ser efectivos. As circunstâncias teóricas correspondentes a esta possibilidade serão obtidas pela sobreposição do diagrama do ferro e do dos metais cujos aniões oxigenados se preten-

dem estudar. Tem especial interesse os aniões do tipo MO_4^{n-}.

Pourbaix baseando-se nesta hipótese traçou uma série de diagramas [1] sobrepostos do ferro e de diversos metais capazes de originar aniões oxigenados, como por exemplo os cromatos, molibdatos, volframatos perrenatos, tecnetatos, etc. Quando, destes diagramas mistos, resulta uma zona de passivação do ferro mais vasta, isto é, constituída pela sobreposição total ou parcial das zonas individuais de passivação do ferro e da do metal, então os aniões deste constituirão provàvelmente bom passivante.

Assim por exemplo: é facto sobejamente conhecido que os cromatos em meio neutro são excelentes passivantes e protectores do ferro. Ora a análise, por difracção electrónica e por outros métodos revelou de facto a existência duma película sólida, aderente ao metal, constituída essencialmente por $\gamma\, O_3\, Fe_2$, mas contendo também $O_3\, Cr_2$, o que vem confirmar plenamente o ponto de vista de Pourbaix: o domínio do $O_3\, Cr_2$ é mais vasto do que o dos óxidos de ferro e ao passo que estes formam camadas porosas e portanto não protectoras, quando os $CrO_4^{=}$ estão presentes os poros ficam colmatados pelo $O_3\, Cr_2$ pois é lógico supor-se que seja através destes que se faça a redução do passivante.

Este esquema, se bem que importante, é contudo pobre por demasiado qualitativo, em nada permitindo esclarecer o mecanismo como se realize a fixação das camadas protectoras e menos ainda permite estabelecer o valor exacto da tensão que o electrodo passivado deve possuir.

Contudo para certos metais, que não o ferro, os diagramas de Pourbaix constituem mesmo sob este último aspecto excelente confirmação da realidade pois a tensão de Flade [1] respectiva segue uma lei linear de variação com o pH que é representada nos diagramas dos seus óxidos ou hidróxidos por rectas com o mesmo coeficiente angular $-0{,}059$ vol/pH das rectas teóricas, dos quais pouco se afastam na sua localização sobre o diagrama; exemplo: a prata, o chumbo, cobre, etc.

Com o ferro o que se passa é muito mais complexo; a tensão de Flade segue a lei:

$$E_f = 0{,}58 - 0{,}059\ pH \qquad \text{(volt)}$$

a qual corresponde a uma recta paralela à recta teórica mas fortemente deslocada no sentido das tensões mais nobres.

Têm sido muito variadas as hipóteses feitas para interpretar este deslocamento; hoje ainda há controvérsia sobre o assunto.

Segundo uns autores, a camada de passivação seria constituída por um óxido «anormal» isto é, não correspondendo às valências habituais do ferro; segundo outros a camada seria constituída por mais dum óxido, possìvelmente sobrepostos; finalmente para outros ainda, como Uligh [8], a camada de passivação é apenas resultante do oxigénio quimi-adsorvido segundo a equação

$$O.O_2^{Fe} + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows Fe_{(act.)} + 3\,OH_2$$
$$E_o = +\ 0{,}56\ V$$

A favor desta hipótese está o valor de E_o encontrado pelo cálculo admitindo a quimi-adsorpção, valor este que se aproxima bastante da tensão de Flade $+\ 0{,}58$ V obtida a partir das rectas experimentais.

As teorias da adsorpção têm igualmente sido confirmadas por ensaios com indicadores radioactivos.

A discussão pormenorizada deste assunto está, contudo, fora da intenção do estudo presente.

Sob o ponto de vista cinético, *um passivante será toda a substância capaz de criar sobre o metal uma tensão mista superior à sua tensão de passivação*, princípio este com carácter bastante geral e que tanto se adapta à teoria das películas sólidas, como à da adsorpção.

Este princípio geral não está em contradição com os diagramas, pois as vastas zonas de passivação correspondem a inúmeras condições possíveis de estabilidade das películas de passivação quando em contacto com um dado passivante.

---

[1] A designação de tensão de Flade, não universalmente adoptada, mas com tendência a generalizar-se, presta-se a confusão. Segundo alguns autores ela usa-se para representar as tensões de reactivação do ferro exibidos pelo metal passivado quando imerso em soluções reactivantes, variando com o pH destas segundo a lei acima descrita.

Mas recentemente alguns autores aplicam este termo às tensões críticas de passivação correspondente aos pontos de brusca inflexão das curvas de sobretensão anódica, e generalizaram-na para qualquer metal.

Os valores obtidos por polarização anódica e por reactivação divergem por vezes apreciàvelmente.

Sòmente uma influência não fica expressa nestes diagramas: a dos aniões presentes (além dos aniões passivantes) pois eles podem afectar as reacções por modificação da dupla camada junto do metal.

No que respeita a outros aniões passivantes além dos da água, estudámos neste caso os CO_3H^- e $CO_3^=$.

Ora como se conhece das propriedades do ferro, os iões $CO^=_3$ precipitam os sais ferrosos com formação de CO_3Fe; seria portanto de esperar que os diagramas do sistema $Fe-CO_2-OH_2$ apresentassem zonas de passivação correspondente a este constituinte. A despeito das propriedades que dele conhecíamos, recalculámos e traçámos os quatro diagramas das figs. 4 a 9 a fim de averiguar onde aquele se localizava.

Como se vê, o CO_3Fe ocupa um domínio que se sobrepõe parcialmente ao do hidróxido ferroso e ao da magnetite e muito fracamente ao do hidróxido e óxido férrico, prolongando-se a mais baixos pH pelo domínio de Fe^{++}. A zona de passivação do ferro fica portanto alargada, com a presença do carbonato de ferro.

Há contudo que olhar com reserva esta passivação pois duas objecções, pelo menos há a pôr:

1.ª) A localização do carbonato no plano E — pH sugere imediatamente que aquele, quando em presença de oxidantes fortes (elevada tensão redox), água arejada por exemplo; tende a ser oxidado com passagem a $(OH)_3Fe$ ou O_3Fe_2.

De facto, sabe-se que o CO_3Fe obtido em solução aquosa pela precipitação dos Fe^{++} pelos $Co_3^=$ se hidroliza fàcilmente e oxida-se pela presença do ar dando $(OH)_3Fe$.

Na prática não há conhecimento exacto do que se passa directamente sobre o metal. Nas suas experiências sobre a passivação anódica do ferro Armco e aço macio em solução de CO_3HNa 0,1 M com pH = 8,4 Pourbaix encontrou o valor de — 350 mv para a tensão de passivação atribuindo esta à formação do O_3Fe_2 e não ao CO_3Fe.

Aliás, ainda que mesmo fosse o CO_3Fe que se formasse, este só realizaria uma passivação protectora se fosse aderente e não poroso.

2.ª) — As condições em que o diagrama foi elaborado são extremamente ideais; não se consideraram outros catiões além dos do ferro e os H^+.

Assim, ao compararem-se entre si os diagramas correspondentes às concentrações do CO_2 dissolvido poder-se-ia ser levado a considerar como mais protector um meio aquoso com elevado teor de CO_3H_2. Ora isto é contrário ao que se conhece da prática, pois as águas com elevados teores de CO_2 podem ser águas «agressivas» o que se sabe é que a protecção efectiva só pode ser realizada pelas águas «duras» bicarbonatadas as quais depositam CO_3Ca precipitado sobre os poros das películas de óxido férrico hidratado. O perigo do CO_2 «agressivo» resulta exactamente deste poder dissolver a película por existir «em excesso».

O carbonato de ferro não parece pois conseguir a completa protecção do metal, como os diagramas podem sugerir. A interpretação do efeito protector do $(CO_3H)_2Ca$, à luz dos diagramas, poderá ser obtida pela sobreposição dos diagramas $Fe-CO_2-OH_2$ e $Ca-CO_2-OH_2$.

3 — DIAGRAMA DO SISTEMA CHUMBO — ANIDRIDO CARBÓNICO — ÁGUA A 25 °C

POR AURORA DE MENDONÇA MENDES BICHO
JOSÉ MAURÍCIO DE CAMPOS PEREIRA
MANUEL DE OREY BOBONE

Em 1951 P. Delahay, M. Pourbaix e P. Van Rysselberghe (9) calcularam um diagrama do chumbo extremamente completo quer apenas em presença da água, quer ainda quando nesta estão dissolvidos o CO_2 e o SO_3.

Procuramos calcular de novo o que corresponde

ao caso $Pb - CO_2 - OH_2$, utilizando os rectas referentes aos equilíbrios $Pb - OH_2$, já prèviamente estudados [3]; houve agora apenas a atender à presença dos constituintes resultantes da dissolução do CO_2 em água, os quais reagindo com os daquele sistema originaram novos constituintes que imprimem ao diagrama presente, acentuada feição como se pode observar nas figs. 11-13.

Dos novos constituintes possíveis pareceu-nos deverem ser considerados dois, em virtude da sua grande estabilidade em meio aquoso: o carbonato neutro e o «carbonato básico» (dihidróxicarbonato de chumbo) $(CO_3)_2\ (OH)_2\ Pb_3$.

Os autores citados desprezaram a forma básica. Como os nossos diagramas mostram, se bem que nas regiões dos pH médios haja a quase completa sobreposição dos domínios dos dois carbonatos, nas zonas extremas do pH a sua diferenciação é perfeitamente distinta.

Traçamos quatro diagramas, que se encontram representados nas figs. 11-14 dois para cada carbonato. Tal como anteriormente no caso do ferro e pelas mesmas razões apontadas, escolhemos as concentrações do CO_2 iguais a 10^0 e 10^{-4}. As linhas que neles figuram marcados 0, — 2, — 4, — 6 correspondem também, como habitualmente às concentrações aos iões metálicos e não às do CO_2.

Ao considerar a dissolução deste em água admitiu-se também totalmente só a forma de $CO_3\ H_2$, CO_3H^- e $CO_3^=$, tendo-se abstraído doutros catiões que possam estar presentes além dos de chumbo e portanto da hidrólise ou precipitações dos respectivos sais.

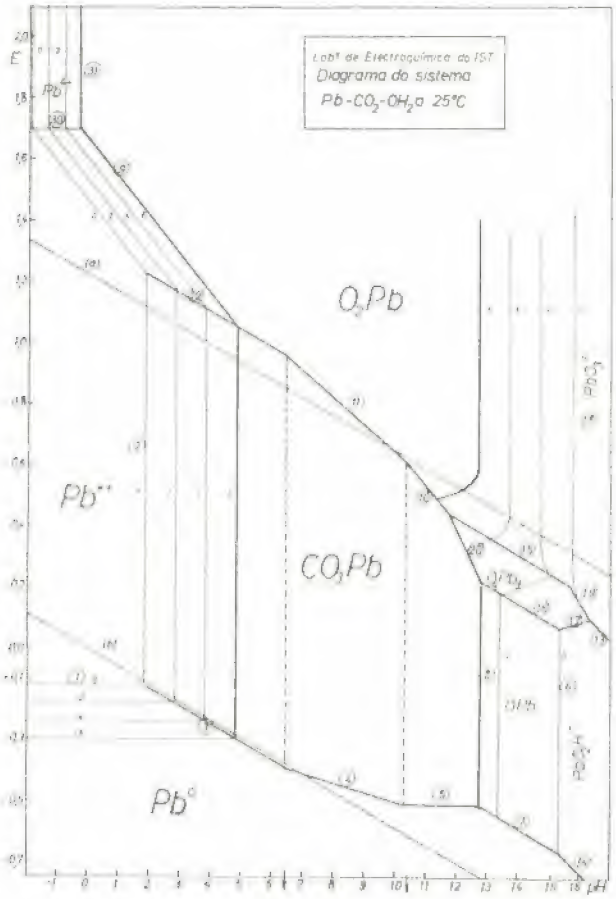


Fig. 11 — Diagrama do sistema $Pb - CO - CH_2$ a 25 °C correspondente ao caso em que a forma carbonatada é o carbonato
$\log [(CO_3H_2) + (CO_3H^-) + (CO_3^=)] = 0$

2.1 — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energia útil de formação a 25 C em Kal/mole (ΔG_{0f})	Referências
a) Formas Sólidas		
Pb (c)	0.000	
OPb (verm. c)	— 45,55	N. B. S.
O_4Pb_3 (c)	— 147,6	»
O_2Pb (c)	— 52,34	»
O_3Pb_2 (c)	— 124,17 (cal)	Técnica
CO_3Pb (c)	— 149,7	Latimer
$(CO_3)_2(OH)_2Pb$ (c)	— 409,1	»
b) Formas dissolvidas		
$H^+_{aq.}$	0,000	»
$OH_{2\,liq.}$	— 56,699	»
$Pb^{++}_{aq.}$	— 5,81	N. B. S.
$PbO_{3\,aq.}^{=}$	— 66,33 (cal)	»
$Pb^{4+}_{aq.}$	+ 72,7	»
$PbO_{2\,aq.}^{-}$	— 80,8	»
CO_g	— 92,31	Latimer
$CO_3H_{2\,aq.}$	— 149,0	»
$CO_3H^-_{aq.}$	— 140,31	»
$CO_{3\,aq.}^{=}$	— 126,22	»

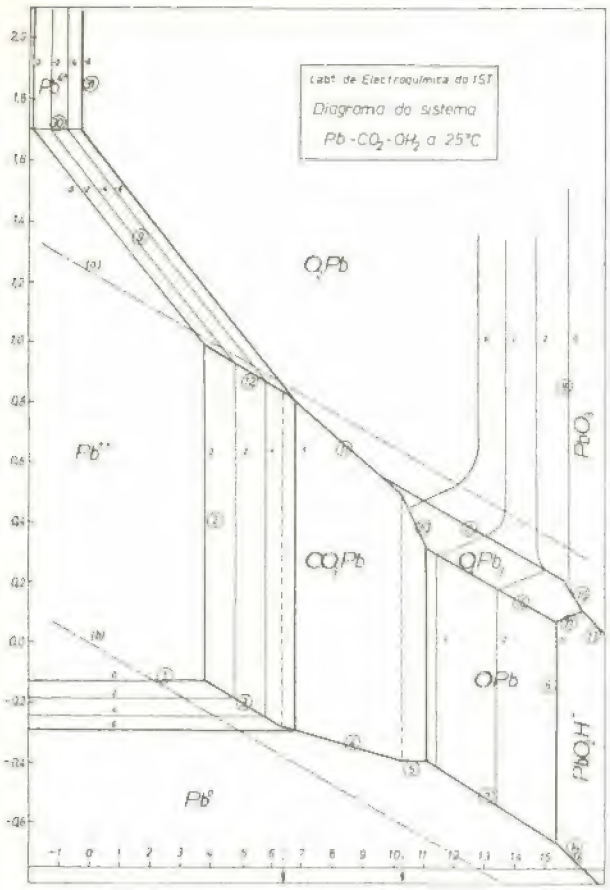


Fig. 12 — Diagrama do sistema $Pb - CO_2 - OH_2$ a 25 °C correspondente ao caso em que a forma carbonatada é o carbonato

$\log [(CO_3 H_2) + (CO_3 H^-) + (CO_3^=) = -4$

2.2. Equações químicas e equações E — pH

A fim de não alongar demasiadamente este assunto foi omitida a maior parte das equações possíveis; assim além das novas reacções úteis apenas se conservaram as do sistema $Pb - OH_2$, prèviamente calculado [3], que não desapareceram com a presença do CO_2 dissolvido. Adoptou-se porém uma nova numeração para melhor coordenação das formas, o que aliás não torna difícil a comparação dos dois diagramas pois é fácil verificar quais as linhas daqueles que se não modificaram.

Equações em que intervém o carbonato neutro

1) $Pb^{++} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Pb^{o}$

$E_1 = -0{,}126 + 0{,}029_5 \log [Pb^{++}]$

2) $Pb^{++} + CO_3 H_2 \rightleftarrows CO_3 Pb + 2\,H^+$

$pH_2 = 1{,}88 - 0{,}5 \log [Pb^{++}] - 0{,}5 \log [CO_3 H_3]$

3) $CO_3 Pb + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Pb^{o} + CO_3 H_2$

$E_3 = -0{,}015_2 - 0{,}059\ pH - 0{,}029_5 \log [CO_3 H_2]$

4) $CO_3 Pb + H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Pb^{o} + CO_3 H^-$

$E_4 = -0{,}200 - 0{,}029_5\ pH - 0{,}029_5 \log [CO_3 H^-]$

5) $CO_3 Pb + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Pb + CO_3^=$

$E_5 = -0{,}510 - 0{,}029_5 \log [CO_3^=]$

6) $OPb + OH_2 \rightleftarrows PbO_2 H^- + H^+$

$pH_6 = 15{,}4 + \log [PbO_2 H^-]$

7) $OPb + OH_2 + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Pb^{o} + 2\,OH_2$

$E_7 = 0{,}248 - 0{,}059\ pH$

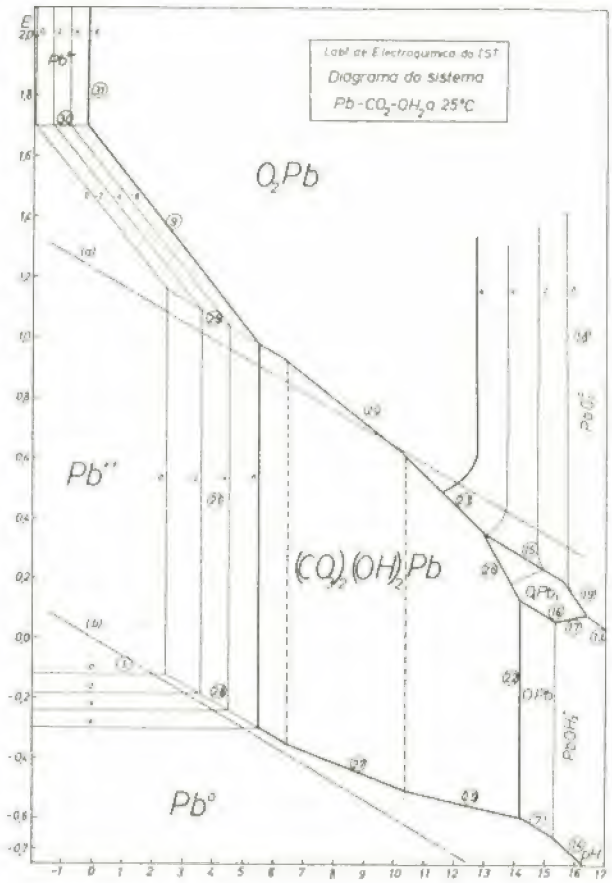


Fig. 13 — Diagrama do sistema $Pb - CO_2 - OH_2$ a 25 °C
Forma carbonatada: o sal básico.

$\log [(CO_3 H)_2 + CO_3 H^-) + CO_3^=)] = 0$

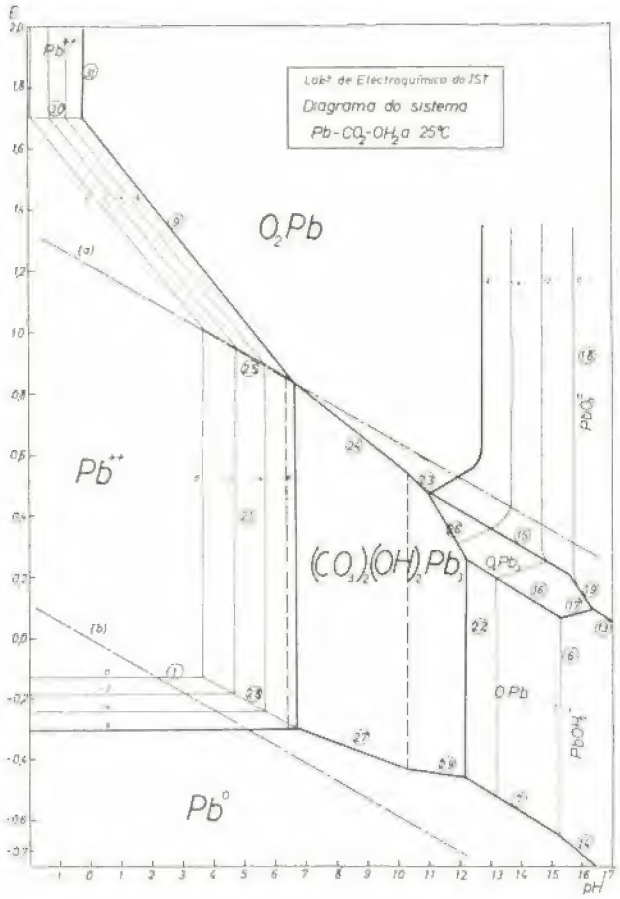


Fig. 14 — Diagrama do sistema $Pb - CO_2 - OH_2$ a 25 °C
Forma carbonatada: o sal básico.
$\log [(CO_3H)_2 + (CO_3H^-) + CO_3^=) = -4$

8) $OPb + CO_3^= + 2H^+ \rightleftarrows CO_3Pb + OH_2$

$pH_8 = 13{,}05 + 0{,}5 \log [CO_3^=]$

9) $O_2Pb + 4H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^{++} + 2OH_2$

$E_9 + 1{,}45 - 0{,}118\ pH - 0{,}029_5 \log [Pb^{++}]$

10) $O_2Pb + 4H^+ + CO_3^= + 2\varepsilon \rightleftarrows CO_3Pb + 2OH_2$

$E_{10} = 1{,}83 - 0{,}118\ pH + 0{,}029_5 \log [CO_3H^-]$

11) $O_2Pb + 3H^+ + CO_3H^- + 2\varepsilon \rightleftarrows CO_3Pb + 2OH_2$

$E_{11} + 1{,}52 - 0{,}088_5\ pH + 0{,}029_5 \log [CO_2H^-]$

12) $O_2Pb + CO_3H_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows CO_3Pb + 2H_2$

$E_{12} = 1{,}34 - 0{,}059\ pH + 0{,}029_5 \log [CO_3H_2]$

13) $PbO_3^= + 2OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows PbO_2H^- + 3OH^-$

$E_{13} = 1{,}54 - 0{,}0885\ pH + 0{,}029_5 \log \frac{[PbO_3^=]}{[PbO_2H^-]}$

14) $PbO_2H^- + 3H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb + 3OH_2^-$

$E_{14} = 0{,}690 - 0{,}088\ pH + 0{,}0295 \log [PbO_24^-]$

15) $3O_2Pb + 4H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows O_4Pb_3 + 2OH_2$

$E_{15} = 1{,}130 - 0{,}059\ pH$

16) $O_4Pb_3 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows 3OPb + OH_2$

$E_{16} = 0{,}970 - 0{,}056\ pH$

17) $O_4Pb_3 + 2OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows 3PbO_2H + H^+$

$E_{17} = -0{,}400 + 0{,}029_5\ pH - 0{,}088_5 \log [PbO_2H^-]$

18) $PbO_3^= + 2H^+ \rightleftarrows O_2Pb + OH_2$

$pH_{18} = 15{,}7 + \log [PbO_3^=]$

19) $3PbO_3^= + 10H^+ + 4\varepsilon \rightleftarrows O_4Pb_3 + 5OH_2$

$E_{19} = 2{,}5 - 0{,}148\ pH + 0{,}044 \log [PbO_3^=]$

20) $O_4Pb_3 + 8H^+ + 3CO_3^= + 2\varepsilon \rightleftarrows 3CO_3Pb + 4OH_2$

$E_{20} = 3{,}24 - 0{,}236\ pH + 0{,}077 \log [CO_3^=]$

Equações relativas ao carbonato básico

21) $3Pb^{++} + 2CO_3H_2 + 2OH_2 \rightleftarrows (CO_3)_2(OH)_2Pb_3 + 6H^+$

$pH_{21} = 2{,}4 - 0{,}5 \log [Pb^{++}] - 0{,}333 \log (CO_3H_2)$

22) $3OPb + 2CO_3^= + 4H^+ \rightleftarrows (CO_3)_2(OH)_2Pb_3 + OH_2$

$pH_{22} = 14{,}2\ 0{,}5 \log CO_3^=$

23) $3OPb + 2CO_3^= + 10H^+ + 6\varepsilon \rightleftarrows (CO_3)_2(OH)_2Pb_3 + 4OH_2$

$E_{23} = 1{,}63 - 0{,}0986\ pH + 0{,}019_7 \log [CO_3^=]$

24) $3O_2Pb + 2CO_3H^- + 8H^+ + 6\varepsilon \rightleftarrows (CO_3)_2(OH)_2Pb_3\ 4OH_2$

$E_{24} = 1{,}431 - 0{,}0786\ pH + 0{,}0197 \log [CO_3H^-]$

25) $3\,O_2Pb + 2\,CO_3H_2 + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows (CO_3)_2\,(OH)_2\,Pb_3 + 4\,OH_2$

$$E_{25} = 1{,}305 - 0{,}059\,pH + 0{,}019_7 \log [CO_3H_2]$$

26) $O_4\,Pb_3 + 2\,CO_3 + 6\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows (CO_3)_2\,(OH_2)\,Pb_3 + 2\,OH_2$

$$E_{26} = 2{,}66 - 0{,}177\,pH + 0{,}059 \log (CO_3^{=})$$

27) $(CO_3)_2\,(OH)_2\,Pb_3 + 4\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,Pb^0 + 2\,CO_3\,H_2 + 2\,OH_2$

$$E_{27} = 0{,}0167 - 0{,}059\,pH + 0{,}019_7 \log [CO_3\,H_2]$$

28) $(CO_3)_2\,(OH)_2\,Pb_3 + 4\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,Pb^0 + 2\,CO_3\,H^- + 2\,OH_2$

$$E_{28} = -\,0{,}108 - 0{,}039_3\,pH - 0{,}019_7 \log [CO_3\,H^-]$$

29) $(CO_3)_2\,(OH)_2\,Pb_3 + 2\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,Pb^0 + 2\,CO_3 + 2\,OH_2$

$$E_{29} = -\,0{,}311 - 0{,}0197\,pH - 0{,}0197 \log [CO_3^{=}]$$

30) $Pb^{++++} + 2\,\varepsilon \rightarrow Pb^{++}$

$$E_{30} = 1{,}7 + 0{,}029_5 \log \frac{[Pb^{++++}]}{[Pb^{++}]}$$

31) $PbO_2 + 4\,H^+ \rightleftarrows Pb^{4+} + 2\,OH_2$

$$pH_{31} = -\,2 - 0{,}25 \log [Pb^{4+}]$$

2.3 — Interpretação do diagrama

2.3.1 — Estabilidade dos constituintes

Segundo o que se conhece das propriedades químicas (10) dos compostos de chumbo (1) tanto o carbonato neutro como o carbonato básico são muito estáveis em meio aquoso (10).

Qualquer deles pode ser preparado laboratorialmente mas aparecem também na natureza constituindo respectivamente a cerusite e a hidrocerusite, o que demonstra a sua inalterabilidade em presença das águas naturais.

A grande estabilidade destes carbonatos é bem posta em evidência por meio dos diagramas pois que estes compostos ocupam, como se vê nas (figs. 11 a 14), vastos domínios de predominância os quais se sobrepõem ao do hidróxido e aos dos próprios óxidos, até mesmo parcialmente ao O_2Pb pois que a estabilidade do dióxido em presença dos carbonatos apenas se verifica a valores da tensão situados já acima da linha de oxidação da água, portanto a tensões bastante altas.

Estes factos estão perfeitamente de acordo com as propriedades químicas do carbonato básico, visto se ter verificado (4) a possibilidade de diversos compostos de chumbo, mesmo quando sólidos com por ex. o sulfato, se transformarem neste composto, embora lentamente.

Para melhor estabelecer as zonas de estabilidade nas quais um ou outro dos carbonatos predomina, fizeram-se diversas representações gráficas onde aqueles figuram separadamente. Vê-se assim que o carbonato básico é menos estável aos baixos valores do pH do que o carbonato neutro, como seria de esperar; contràriamente, este transforma-se naquele aos altos valores do pH, podendo ambos coexistir nas regiões vizinhas da neutralidade.

Vê-se pois que a intervenção do sistema CO_2-OH_2 influencia apenas a região central do diagrama, prolongando nesta o domínio de passivação criado pelo dióxido, pois restringe apreciàvelmente os domínios das formas solúveis formadas em contacto directo com o metal: os iões Pb^{++} e PbO_2H^-. A zona do plumbato $PbO_3^{=}$ fica inalterada visto situar-se a tensões já muito altas.

2.3.2 — Corrosão e passivação do chumbo

A simples observação dos diagramas Pb-OH_2 e Pb-CO_2-OH_2 é suficiente para permitir afirmar que perante este último sistema e ainda a muito baixas concentrações de CO_2 (4,4 mg/*l*) o chumbo fica fortemente passivado na região dos pH médios: basta verificar quanto as formas solúveis do chumbo, Pb^{++} e PbO_2H^- se sobrepõem aos domínios do óxido de chumbo (II) ou do hidróxido e compará-las com o que se passa no domínio dos carbonatos onde existe uma zona apreciável em que aquelas pràticamente não existem a não ser para além dos limites da semi-micro análise; ver também as curvas de solubilidade do CO_3Pb (figs. 2 e 3).

(1) A estabilidade dos outros constituintes já foi discutida (3).

Pode-se portanto afirmar, no que respeita à passivação do chumbo que esta confere ao metal comportamento diverso segundo é realizada pelo óxido e hidróxido ou pelos carbonatos. Assim, enquanto que os dois primeiros concerteza o não protegem, o carbonato oferece grande probabilidade de o poder proteger.

Contudo esta informação, por si só, é insuficiente porque, como é sabido e atrás já se frizou, uma camada de passivação só pode ser eficaz na sua protecção contra a corrosão se for aderente e não porosa. Ora numa tal informação, por ser de natureza estrutural e não termodinâmica não pode ser dada pelos diagramas.

O caso do chumbo é especialmente delicado dada a toxicidade do metal e por isso o uso deste como conduta de águas naturais, especialmente destinadas a alimentação urbana, tem de merecer cuidados especiais.

Parece à primeira vista ser suficiente que uma água natural contenha os aniões CO_3H^- e $CO_3^=$ para poder passivar o chumbo estabilizando-o, pois o CO_3Pb parece assumir razoável carácter protectivo; contudo este não merece confiança ilimitada por diversas razões.

Primeiro porque o modo de formação de camadas sólidas sobre a superfície metálica depende do estado de superfície desta. Assim por exemplo: o OPb exibe fraca tendência para a nucleação sobre o metal, portanto os núcleos quando em contacto com os iões Pb^{++} tendem antes a crescer. Formem-se assim concreções e não películas contínuas e portanto não permeáveis. A resultante diferenciação da superfície em áreas anódicas e catódicas com aparecimento de Pb^{++} nos primeiros e de OH^- nos segundos conduz pois à formação de $(OH)_2Pb$ não aderente, além de que dado o seu carácter anfotérico será solúvel; a passivação não é pois protectora.

O carbonato comporta-se de modo diverso; é geralmente aderente embora possa ser também formado em condições de não aderência conduzindo portanto à corrosão do metal.

Por outro lado, verifica-se que perante as águas «agressivas» a protecção não é efectiva, se bem que mais efectiva se no caso do ferro. Segundo Evans (11) formar-se-ia o bicarbonato de chumbo.

Não nos foi possível obter indicações sobre a estabilidade deste composto, nem os valores termodinâmicos respectivos, o que seria conveniente pois este a ser estável deveria encontrar-se localizado nos diagramas na região esquerda do domínio dos carbonatos, mostrando então aqueles que o aumento do teor de CO_3H_2 deveria conduzir à dissoluções destes; porém no caso que tivemos de considerar, os diagramas mostram uma estabilização dos carbonatos com o aumento da concentração do CO_2 o que é ilusório.

Assim a interpretação do diagrama tem de ser feita com reserva.

É porém evidente que no caso do chumbo esta passivação é muito mais efectiva do que a do ferro, dada a vasta área de predominância de qualquer dos carbonatos.

Tal como acontece com o ferro, as águas bicarbonatadas cálcicas, não «agressivas» asseguram uma protecção muito mais completa porque precipitam o CO_3Ca. Mas os aniões Cl^- prejudicam esta acção, assim como outros aniões, especialmente de natureza orgânica quando aptos a formar compostos de chumbo solúveis.

Aos altos valores do pH, como os diagramas mostram, o carbonato básico é já apreciàvelmente solúvel e com mais forte razão o carbonato neutro. Esta é uma das razões por que o chumbo não pode ser utilizado em contacto directo com o betão, especialmente quando recente.

É contudo sempre preciso não esquecer que muitos outros factores de natureza diversa e que não pode ser traduzida pelos diagramas concorrem para aumentar a velocidade de corrosão passiva do chumbo: o teor e a natureza dos sais dissolvidos, a velocidade de circulação da água, etc. Portanto sob o ponto de vista de toxicidade as indicações do diagrama são insuficientes e não será nunca de desprezar o estudo das condições experimentais, quando se trate de usar chumbo em condutas destinadas a águas para alimentação urbana.

Aos muito baixos valores do pH o diagrama sugere uma rápida corrosão do chumbo.

A posição relativa das rectas correspondentes aos equilíbrios $Pb|Pb^{++}$ e $H_2|H^+$ faz prever uma tensão mista para o chumbo; porém o problema é agora muito diverso do que se passa com o ferro pois o chumbo é, com o mercúrio e o zinco, um dos metais que maior sobretensão de hidrogénio apresenta, e isto modifica apreciàvelmente o seu comportamento.

Por outro lado a natureza dos aniões, oxigenados ou não, passivantes ou não, etc., tem

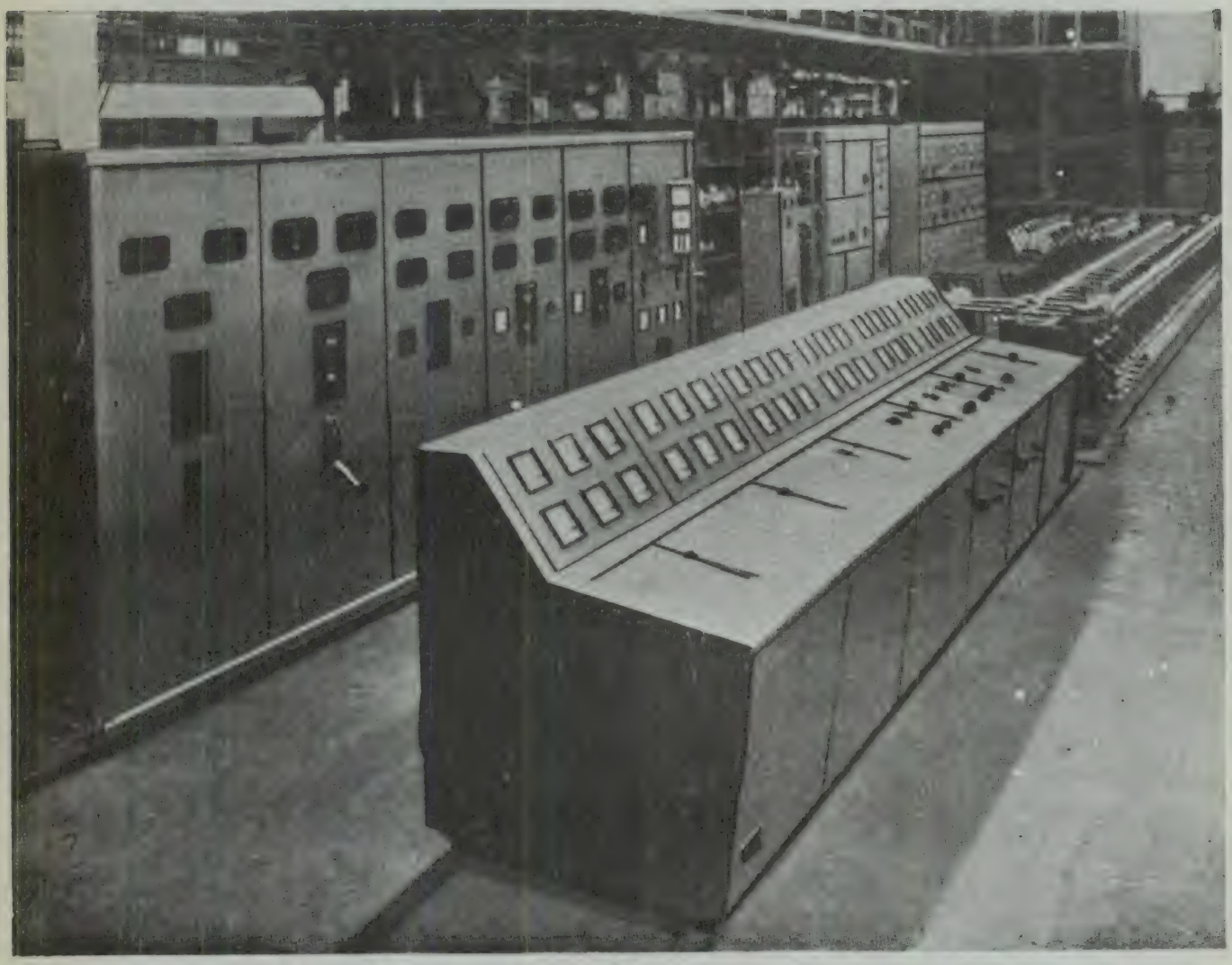
JAYME DA COSTA, L^DA

MECÂNICA E ELECTRICIDADE EM TODAS AS APLICAÇÕES

PORTO
Praça da Batalha, 12
Telef. 2 28 12 (PPC)

LISBOA
Rua dos Correeiros, 14
Telef. 32 70 35 (PPC)

LUANDA
Cx. Postal 5174
Telef. 4743



Material fabricado nas nossas oficinas, pronto para expedição

- Fabricação de aparelhagem eléctrica de alta e baixa tensão
- Equipamentos electromecânicos completos para centrais e fábricas
- Postos de transformação tipo monobloco
- Quadros blindados, capsulados e em armário
- Armaduras de iluminação de todos os tipos
- Contadores eléctricos e instrumentos de medida
- Telemedida e telecomando
- Instalações elevatórias de água
- Instalações de saneamento e esgotos
- Ferramentas de corte
- Motores Diesel industriais e marítimos
- Fogões eléctricos
- Frigoríficos
- Ventilação e condicionamento de ar
- Aparelhagem de Raios X e electromedicina

FÁBRICA NACIONAL DE FELTROS INDUSTRIAIS
SOCIEDADE LIMITADA

APART.: 9
TELEF.: 52093–52094
TELEG.: FELTROS

OVAR
PORTUGAL

ESCRITÓRIO E FÁBRICA
ESTRADA DE S. JOÃO

FELTROS, FILTROS E TECIDOS INDUSTRIAIS PARA TODOS OS FINS:

EM PEÇAS, PANOS, MANGAS OU SACOS,
DE QUALQUER FIBRA

PASTA PARA PAPEL
PAPEL
FIBROCIMENTO
CURTUMES
FIAÇÕES DE ALGODÃO
LINHAS
INDÚSTRIAS QUÍMICAS

TECELAGENS
ACABAMENTOS
TINTURARIAS
LAVANDARIAS
ESTAMPARIAS
FILTROS
DESPOEIRAGEM

Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações, L.da

(SONDADORA)

SONDAGENS geológicas e geotécnicas — CAPTAÇÕES de águas subterrâneas — REBAIXAMENTOS do nível freático — CONSOLIDAÇÕES E ESTABILIZAÇÃO do solo — INJECÇÕES DE CIMENTO e outros produtos — INFRAESTRUTURAS de barragens, túneis e pontes — FUNDAÇÕES de todos os tipos

Única Empresa da especialidade com sede no Ultramar Português

DELEGAÇÃO - LISBOA
R.S.Pedro de Alcântara, 1
Tel. 32 46 93 e 21 32 56

SEDE - LUANDA
Rua Serpa Pinto, 60
C.P.2178 - Tel.4226

MOÇAMBIQUE
L.Marques - C.P.982 - Tel.741121
Beira - C.P. 1002 - Tel. 71497

grande influência sobre a velocidade da corrosão e portanto esta não pode ser prevista pela posição relativa do diagrama.

Quanto é elevada a sobretensão do hidrogénio sobre o chumbo em soluções com diversos aniões, como por exemplo: SO_4H^-, $CO_3^=$, CO_3H^-, $CH_3CO_2^-$, etc., provam-no os ensaios feitos no Lab.º (11), sobre a corrosão catódica do chumbo.

Com o fim de procurar verificar a exactidão do diagrama na região dos baixos pH, procedemos a alguns ensaios experimentais nesta região.

Não nos foi possível, porém, terminá-los, além de que os valores obtidos não corresponderam a condições de permanência que nos oferecessem garantia.

Contudo desenhava-se certa tendência para se obter uma recta de «indiferença» o que estaria de acordo com a elevada sobretensão de hidrogénio.

Pelo mesmo processo conseguimos verificar pràticamente o comportamento do sistema $Ag - OH_2$, tendo obtido as linhas correspondentes aos equilíbrios $Ag | Ag^+$ e $Ag | OAg_2$ com os coeficientes angulares muito próximos do dos valores teóricos.

A prata é, porém um metal nobre, com comportamento quase normal e portanto os equilíbrios, em soluções desarejadas são muito mais rápidos.

Laboratório da Electroquímica e Electrometalurgia do I. S. T., Julho de 1965.

BIBLIOGRAFIA

(1) — Marcel Pourbaix — Atlas des Equilibres Electrochimiques a 25 °C. Ed. Gauthiers Villars 1963.

(2) — Marcel Pourbaix — Termodynamique des solutions aqueuses diluées. Representation graphique du rôle du potentiel et du pH. These Delft, 1945. Ed. Beranger, Paris.

(3) — I. Gago e Colaboradores — Técnica n.º 303, pág. 493; n.º 304, pág. 561-1960.

(4) — Comptes Rendus du C.I.T.C.E. — 6.ª Reunião — 1954 — M. Pourbaix e E. Deltombe, pág. 124.

(5) — O' Gatty e R. Spoomer — The electrode potential behaviour of Corroding Metals in aqueous solutions 1938. Oxford.

(6) — M. Stern — J. Elect. Soc., 102. 609, 1955.

(7) — M. Pourbaix — Cebelcer — Rappart Technique N.

(8) — U. R. Uligh — J. Elect. Soc. — 106, 1, 1959.

(9) — P. Delehay, M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe — J. Elec. Soc. 98, 57, 1951.

(10) — P. Pascal — Traité de Chimie Minerale, vol. VII — 1932.

(11) — R. Sérgio e C. Picoto — Técnica 1964.

SUMMARY

The ternary diagrams of the $M - CO_2 - OH_2$ system, are here interpreted as the result of two interactive systems: $CO_2 - OH_2$ and $M - OH_2$.

The ternary iron and lead diagrams were recalculated and plotted using Pourbaix's methods. Attending to these diagrams some properties concerning the corrosion of these metals in an aqueous medium containing CO_2 in solution, are also discussed

1.º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO DE FUNDIÇÃO

Organizado pela Associação Portuguesa de Fundição, realiza-se no Porto, de 11 a 13 de Novembro, o 1.º Congresso Nacinoal de Fundição, subordinado ao tema «A indústria fundidora — base da indústria metalomecânica».

A inscrição está aberta a todos os interessados em questões de fundição.

Integrada no mesmo âmbito, terá lugar, de 11 a 16 de Novembro, a 1.ª Exposição Tecnológica e Bibliográfica de Fundição.

Todas as informações relativas a estas realizações podem ser obtidas no

Secretariado da Associação Portuguesa de Fundição
Rua Guedes de Azevedo, 233-1.º (Telef. 2 02 80) — Porto

PUBLICAÇÕES DA COMISSÃO INTERNACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGENS

Serão brevemente postos à venda as publicações abaixo designadas aos preços a seguir indicados por exemplar:

— Annual Bulletin — 1965, 5 rupias.
— ICID Bibliography on Irrigation, Drainage, River Training and Floode Control — 1964, 5 rupias.

Os pedidos devem ser feitos por intermédio da Comissão Nacional Portuguesa, acompanhados dum cheque de correspondente valor, pagável à ordem de «The International Commission on Irrigation and Drainage».

C. D. U. 691.545

POZOLANAS DE ALTA REACTIVIDADE INICIAL — I
A REACTIVAÇÃO DA POZOLANA NATURAL

Pelo Eng.º Civil (I. S. T.) A. DE SOUSA COUTINHO
Investigador do Laboratório Nacional de Engenharia Civil

(Continuação)

CAPÍTULO 2 — ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA POZOLANA NATURAL REACTIVADA

8. Generalidades sobre o estudo das principais propriedades duma pozolana. — No capítulo precedente vimos como se podia aumentar a reactividade duma pozolana natural. No presente capítulo comparam-se as propriedades conferidas ao betão e ao cimento pelas pozolanas reactivadas e não reactivadas (tensão de rotura, permeabilidade, calor de hidratação e resistência aos agentes agressivos).

A grande dificuldade do conhecimento das características principais de determinada pozolana provém de os ensaios de recepção e de identificação que normalmente se fazem serem insuficientes para a caracterizar. Não há relação directa entre os resultados desses ensaios (exemplo, composição química, finura ou resistência em pasta normal de cal) e uma propriedade específica com interesse imediato nas aplicações, como por exemplo a tensão de rotura que imprime ao betão, o aumento da resistência química, o abaixamento do calor de hidratação que confere a um dado cimento, etc.

Por conseguinte, quando se pretendem determinar as reais qualidades duma pozolana desconhecida é necessário atender às propriedades específicas do betão ou do cimento que vão ser alteradas por ela. O método que para isso temos preconizado é o de determinar a evolução de tais propriedades à medida que se vão substituindo quantidades crescentes de cimento por pozolana.

Como o problema que nos ocupa é o de encontrar pozolanas de alta reactividade, necessário se torna determinar em primeiro lugar qual a proporção de cimento a ser substituída num dado betão sem prejuízo da sua tensão de rotura ou qual a percentagem de substituição de cimento susceptível mesmo de a aumentar.

Outra questão a esclarecer será a da influência e repercussão da adição de um pó — pozolana — ao betão, em particular na parte mais fina da sua granulometria. De facto, a pozolana pode ser considerada sob um duplo aspecto: como elemento ligante, reactivo com o cimento, e como elemento inerte que vai interferir na compacidade do betão, em particular na criação ou preenchimento dos vazios formados pelas partículas de menores dimensões da areia.

Não menos importante é o estudo da permeabilidade do betão. Esta é uma propriedade fundamental, por vezes até mais importante que a resistência, e por isso é conveniente estudar a influência da substituição de parte do cimento por pozolana na permeabilidade do betão.

Na aplicação do betão em grandes massas deve ter-se em conta o calor de hidratação do cimento. Portanto, ao estudar o efeito da pozolana, há que observar a sua influência no calor de hidratação do cimento.

Há, sobre este aspecto, uma observação importante a fazer. O calor de hidratação do ligante interessa apenas pela subida de temperatura a que dá lugar. Como o aumento de temperatura é proporcional à dosagem do ligante, um processo de o contrariar é diminuir a dosagem, que aliás não pode ser muito empobrecida pois as tensões de rotura não devem também baixar além de certos limites.

Procura-se, com a adição da pozolana, promover o abaixamento do calor de hidratação sem provocar uma diminuição proporcional das tensões de rotura. Por isso, ao estudar a influência da pozolana no calor de hidratação, deve ter-se em atenção a concomitante repercussão na resistência do betão.

Tem portanto um interesse fundamental comparar os calores de hidratação da mistura de cimento e pozolana com as tensões de rotura do betão confeccionado com tal ligante.

Finalmente, a pozolana destina-se a melhorar as propriedades químicas do cimento portland, aumentando-lhe a resistência às acções agressivas. A adição da pozolana tem pois de ser considerada também sob este aspecto.

Como se sabe, o aumento da resistência química conferido pela pozolana ao cimento é devido à diminuição da alcalinidade dos produtos da hidrólise dos componentes do cimento, e por isso o ensaio de pozolanicidade da mistura de cimento com quantidades crescentes de pozolana dará o valor da percentagem mínima de pozolana que é necessário juntar ao cimento para que este adquira qualidades de resistência às acções agressivas.

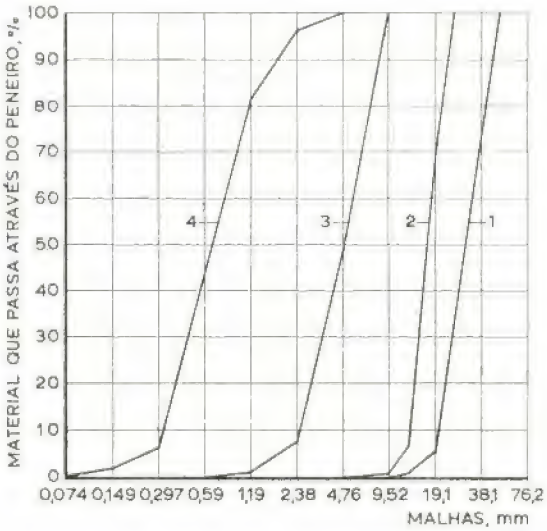
Além da determinação da variação da pozolanicidade com a percentagem de pozolana, outros estudos de resistência à agressividade se podem encarar, como os de argamassas confeccionadas com quantidades variáveis de pozolana à acção da água do mar, por exemplo.

A influência deste material noutras características tem também importância, como na contracção, na fissuração devida a tal contracção, na deformação devida às forças exteriores, instantânea (módulo de elasticidade) ou função do tempo (fluência). Mas, exceptuando a contracção, todas elas estão sensìvelmente relacionadas com as tensões de rotura, e por isso a sua determinação poderá ser dispensada numa primeira abordagem do estudo das propriedades da pozolana.

Estes estudos, feitos com quantidades variáveis de pozolana, permitem avaliar completamente a sua repercussão nas diferentes características do betão, o que permite um conhecimento perfeito da qualidade e uma escolha adequada da percentagem mais conveniente para a satisfação dos necessários requisitos.

Em virtude dos ensaios descritos no capítulo anterior terem levado à conclusão que a pozolana com melhor comportamento sob o aspecto da reactivação térmica era a de Santo Antão, foi esta escolhida para um estudo mais detalhado sobre a influência da reactivação da pozolana nas propriedades do betão com ela fabricado.

9. Inertes e composição dos betões. — Os inertes utilizados na composição dos betões foram os vulgarmente obtidos na região de Lisboa, calcários britados e areias naturais, cujas curvas granulométricas estão indicadas na fig. 9.1.



	MÓDULO DE FINURA
1—BRITA 50/19	8,06
2—BRITA 25/12,5	7,33
3—BRITA 9,5/2,4	5,45
4—AREIA	2,71

Fig. 9.1 — Curvas granulométricas dos inertes empregados na amassadura dos betões.

Com estes inertes compuseram-se betões com máxima dimensão de 50 mm (para o estudo das tensões de rotura) e de 25 mm (para o estudo dos coeficientes de permeabilidade). Tomaram-se para curvas granulométricas de referência as de Faury, com $\frac{R}{D} = 1$ (onde R é o raio médio das peças a betonar, que se supôs igual à máxima dimensão do inerte, D) e com $A = 31$, a que corresponde uma consistência mole.

No quadro 9.1 indicam-se as composições do inerte dos betões amassados com cimento portland exclusivamente. Nas figuras onde estão representados os resultados dos ensaios (figs. 11 a 15) indicam-se as dosagens de água empregadas em cada caso, através do valor do coeficiente $\frac{A}{C}$ (onde C é igual à soma da dosagem de cimento com a da pozolana), e a trabalhabilidade respectiva.

Quando se empregou pozolana houve que

QUADRO 9.1

Composição dos betões

Utilização	Dosagem de ligante kg m^{-3}	Brita 50/19		Brita 25/12,5		Brita 9,5/2,4		Areia	
		%	kg m^{-3}	%	kg m^{-3}	%	kg m^{-3}	%	kg m^{-3}
Tensões de rotura	150	28	560	14	280	18	360	40	800
	200	30	600	15	300	22	440	33	660
	300 *	33	641	16	310	26	504	25	486
	400	36	670	17	308	24	435	23	420
Permeabilidade	200	-	-	33	645	27	525	40	780
	300	-	-	38	695	24	440	38	695
	400	-	-	43	760	25	445	32	570

* Composição calculada na hipótese de $\frac{A}{C} = 0{,}54$

alterar o peso dos inertes, devido às variações do peso específico das diferentes pozolanas, da sua percentagem e da quantidade de água, pois as trabalhabilidades foram, tanto quanto possível, mantidas constantes, para ser legítima a comparação de propriedades.

As tensões de rotura por compressão foram determinadas através do ensaio de cubos com 20 cm de aresta, e as de flexão, por meio do ensaio de flexão simples de vigotas com $15 \times 15 \times 55$ cm^3. Os coeficientes de permeabilidade foram determinados sobre cilindros com 25 cm de altura, 15 cm de diâmetro e com um furo axial de 2 cm de diâmetro. A conservação destes espécimes foi feita sempre em câmara saturada a 20 C.

10. Ligantes e preparação das pozolanas naturais reactivadas. — O cimento com que foi fabricado o betão era de origem igual à do empregado em todo o trabalho anterior realizado com argamassas normais, não tendo contudo sido possível utilizar sempre a mesma remessa de cimento e por isso as tensões de rotura do betão sem pozolana não são constantes, tal como se observou também no capítulo anterior nas resistências das argamassas normais de cimento portland. As suas características médias principais estão indicadas no Apêndice.

As pozolanas foram todas moídas com as finuras indicadas no quadro 3.2.

A de Santo Antão foi reactivada sujeitando-a a 340°C durante 3 horas, em camadas com 15 mm de espessura e arrefecendo-a ao abrigo do ar.

A de Pedras Pretas tratou-se a 600°C durante 2 horas, e arrefeceu-se ràpidamente ao ar. A preparação fez-se em camadas com cerca de 12 mm de espessura.

A do Pedregal foi tratada durante 1 hora a 650°C em camadas com cerca de 12 mm de espessura a que se seguiu arrefecimento sem preocupação de rapidez, mas realizado ao abrigo do ar, dentro de um depósito metálico hermèticamente fechado.

A conservação de todas estas pozolanas reactivadas fez-se sempre ao abrigo do ar.

No Quadro 10.1 estão indicados alguns dos resultados obtidos nos ensaios das pozolanas tratadas, em argamassa normal e em pasta normal. Os ensaios de argamassas normais apresentam-se a título de exemplo pois, como já se frisou mais acima, o cimento utilizado em todo o trabalho não foi só o das amostras cujos resultados figuram neste quadro.

11. Influência da reactivação nas tensões de rotura do betão com percentagem variável de pozolana natural de Santo Antão. — Na fig. 11.1

QUADRO 10.1

Características da resistência dalguns cimentos usados na fabricação dos betões com pozolana e das pozolanas reactivadas

Ensaio	Ligante	Tensão de rotura à flexão kg cm^{-2}				Tensão de rotura à compressão kg cm^{-2}			
		7 dias	28 dias	3 meses	1 ano	7 dias	28 dias	3 meses	1 ano
Em argamassa normal	Cimento portland	48	62	68	70	220	280	338	374
	70 % de cimento portland e 30 % de pozolana de Santo Antão reactivada	73	82	87	79	353	447	475	463
	Cimento portland	48	64	71	72	222	276	387	398
	70 % de cimento portland e 30 % de pozolana das Pedras Pretas reactivada	40	66	82	96	143	226	372	473
	Cimento portland	44	64	78	75	211	330	401	453
	70 % de cimento portland e 30 % de pozolana do Pedregal reactivada	44	57	77	86	170	308	346	471
Em pasta normal de cal e pozolana	Santo Antão reactivada	35	40	39	30	140	190	202	234
	Pedras Pretas reactivada	4	24	27	30	9	63	148	173
	Pedregal reactivada	18	29	33	36	42	105	158	211

está indicada a variação da tensão de rotura de compressão e na fig. 11.2 a de flexão, do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico quando se substituem percentagens crescentes de cimento por pozolana natural de Santo Antão com e sem reactivação térmica, tendo ambas o mesmo grau de finura, como se tem procedido sempre.

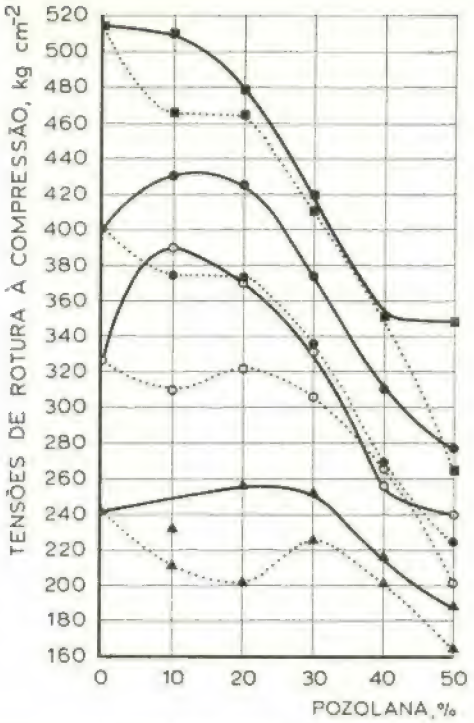
Embora não tivesse sido possível manter rigorosamente constante a trabalhabilidade dos betões deve notar-se que a quantidade de água de amassadura, conquanto aumente de cerca de 15 l m^{-3} até 20 % de substituição, não é afectada pela reactivação. Esta só começa a influir em percentagens de substituição superiores a 20 %.

Apesar do aumento de água de amassadura, as tensões de rotura do betão amassado com a pozolana reactivada crescem notàvelmente até 10 a 20 % de substituição, tanto na compressão como na flexão.

É extremamente importante observar que *substituindo 10 a 20 % de cimento portland por pozolana natural de Santo Antão reactivada,* com uma finura semelhante à conseguida numa moedura industrial em moinho de bolas com clínquer de cimento, *se obtêm betões com tensões de rotura superiores às do betão com cimento portland apenas.* O aumento da tensão de rotura é muito maior em flexão (30 % a 3 meses, com 20 % de substituição) do que em compressão (20 % a 28 dias com 10 % de substituição).

Todavia, considerando a idade de 1 ano, na compressão verifica-se que já não há vantagem na substituição do cimento por pozolana reactivada, enquanto na flexão se observa ainda um aumento na tensão de rotura de cerca de 12 % com 10 % de substituição (fig. 13.1) e de 18 % com 10 % e 30 % de substituição (fig. 14.1).

A diferença entre as tensões de rotura alcançadas com a pozolana reactivada e com a não reactivada é sensìvelmente atenuada com o aumento da percentagem de substituição, provàvelmente devido a uma certa saturação da reacção com o cimento. Por outro lado, as tensões de rotura do betão descem bastante, de tal modo

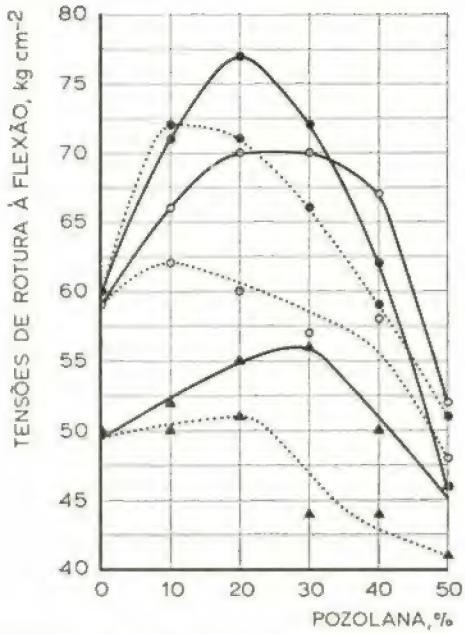


A/C+P	S/ REACTIV.	0,54	0,57	0,57	0,59	0,59	0,62
	C/ REACTIV.		0,57	0,60	0,60	0,62	0,63
TRAB. VÊBÊ	S/ REACTIV.	11	12	12	13	12	12
	C/ REACTIV.		15	15	12	12	17

····· POZOLANA SEM REACTIVAÇÃO
—— POZOLANA COM REACTIVAÇÃO

7 DIAS – – – ▲
28 DIAS – – – o
3 MESES – – ●
1 ANO – – – ■

Fig. 11.1 — Variação das tensões de rotura de compressão do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a percentagem de substituição de cimento por pozolana natural de Santo Antão, com e sem reactivação.



A/C+P	S/ REACTIV.	0,52	0,55	0,58	0,60	0,60	0,60
	C/ REACTIV.		0,55	0,58	0,62	0,64	0,68
TRAB. VÊBÊ	S/ REACTIV.	9	9	9	7	8	9
	C/ REACTIV.		8	9	10	8	9

····· POZOLANA SEM REACTIVAÇÃO
—— POZOLANA COM REACTIVAÇÃO

7 DIAS – – – ▲
28 DIAS – – – o
3 MESES – – ●

11.2 — Variação das tensões de rotura de flexão do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a percentagem de substituição de cimento por pozolana natural de Santo Antão, com e sem reactivação.

que não há vantagem na substituição de quantidades de cimento superiores a 30 %.

Na fig. 11.3 está representado o resultado de ensaios de compressão semelhantes realizados com uma amostra de cimento da mesma origem mas cuja tensão de rotura inicial se apresentava anormalmente elevada.

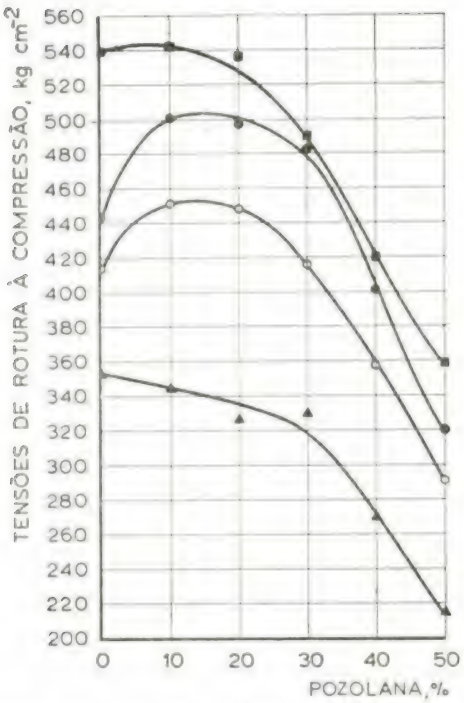
Estes diagramas mostram também, tal como os anteriores, que a percentagem óptima de substituição do cimento por pozolana reactivada é de 10 a 20 %, e que a 1 ano de idade não há pràticamente vantagem, considerando apenas a tensão de rotura de compressão, na substituição de cimento por pozolana reactivada.

É devido às propriedades apontadas que designámos a pozolana natural de Santo Antão por *pozolana de alta reactividade inicial.*

12. Influência da reactivação nas tensões de rotura do betão com percentagem variável de pozolanas das Pedras Pretas e do Pedregal. — Ensaios semelhantes aos que se acabaram de descrever foram realizados com as pozolanas das Pedras Pretas e do Pedregal, com e sem reactivação. No caso da pozolana do Pedregal sem reactivação apenas foi possível ensaiar o betão com 30 % de substituição de cimento.

Os resultados mostraram (figs. 12.1 e 12.2) que a reactivação conduzia a valores das tensões de rotura iniciais semelhantes aos obtidos com a pozolana não reactivada; apenas com 30 % e 40 % de substituição se nota uma ligeira melhoria devida à reactivação.

Onde a reactivação começa a mostrar interesse é nas tensões de rotura do betão com mais



POZOLANA COM REACTIV.	$\frac{A}{C \cdot P}$	0,54	0,57	0,60	0,64	0,67	0,68
	TRAB. VÊBÊ	14	12	12	13	11	17

7 DIAS - - - ▲
28 DIAS - - - ○
3 MESES - - ●
1 ANO - - - ■

—— POZOLANA COM REACTIVAÇÃO

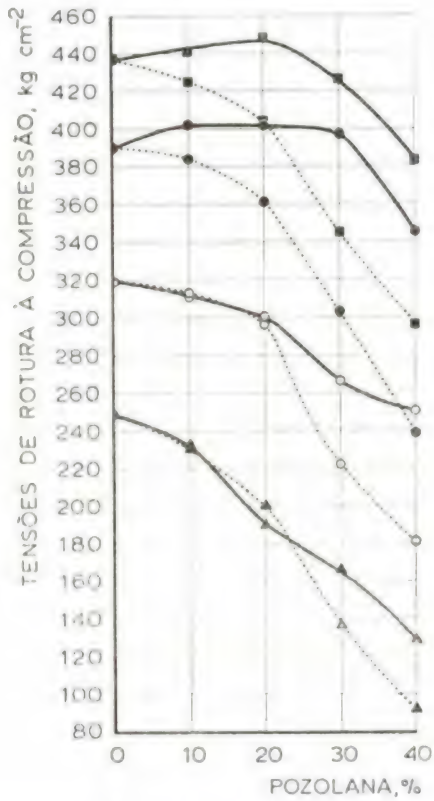
Fig. 11.3 — Variação das tensões de rotura de compressão do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a percentagem de substituição de cimento por pozolana natural de Santo Antão reactivada.

de 28 dias. Então as resistências do cimento portland são pràticamente inalteradas até cerca de 30 % de substituição no caso da pozolana das Pedras Pretas e até cerca de 20 % no caso da do Pedregal. Com a reactivação da primeira consegue-se a recuperação das resistências, logo a partir dos 3 meses, do betão no qual se substitui 20 a 30 % de cimento, o que não é possível com a pozolana não reactivada.

A evolução das tensões de rotura das argamassas (quadro 10.1) confirma este resultado. As resistências de flexão das argamassas deixam também prever que aos 3 meses e a 1 ano as do betão deverão ser semelhantes às que se obtiveram a 7 dias e a 28 dias com a pozolana de Santo Antão reactivada (fig. 11.1).

Estamos assim em presença de pozolanas de grande reactividade a longo prazo, ao contrário da de Santo Antão reactivada, que, como vimos no parágrafo anterior, era de elevada reactividade inicial. É possível que o estudo da substituição de parte do cimento por misturas destes dois tipos de pozolanas reactivadas tenha interesse, conseguindo-se aumentar a reactividade inicial e a reactividade a longo prazo.

Em virtude dos primeiros resultados obtidos, tanto nos ensaios em argamassa normal como nos de betão, não demonstrarem que se estava em presença de pozolanas de alta reactividade inicial, não se prosseguiu muito mais o estudo das propriedades das pozolanas das Pedras Pretas e do Pedregal reactivadas.

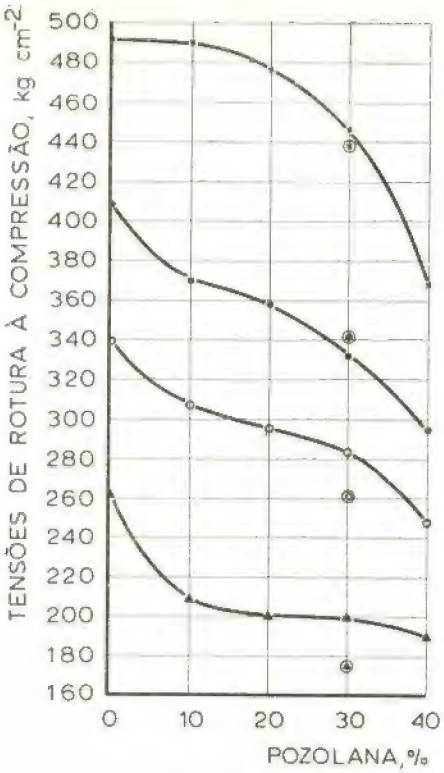


$\frac{A}{C \cdot P}$	S/ REACTIV	0,57	0,58	0,60	0,62	0,66
	C/ REACTIV		0,57	0,58	0,58	0,59
TRAB. VÊBÊ	S/ REACTIV	11	13	12	12	8
	C/ REACTIV		14	12	14	13

7 DIAS - - - ▲
28 DIAS - - - ○
3 MESES - - ●
1 ANO - - - ■

····· POZOLANA SEM REACTIVAÇÃO
—— POZOLANA COM REACTIVAÇÃO

Fig. 12.1 — Variação das tensões de rotura do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a percentagem de substituição de cimento por pozolana natural das Pedras Pretas com e sem reactivação.



A/C+P	S/ REACTIV.	0,58			0,60	
	C/ REACTIV.		0,58	0,58	0,59	0,60
TRAB. °VEBE	S/ REACTIV	14			18	
	C/ REACTIV		11	13	12	11

COM REACT. SEM REACT.
7 DIAS
28 DIAS
3 MESES
1 ANO

Fig. 12.2 — Variação das tensões de rotura do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a percentagem de substituição de cimento por pozolana natural do Pedregal com reactivação e sem reactivação (apenas com 30 % de substituição).

13. Influência da dosagem de cimento e da percentagem de pozolana natural de Santo Antão reactivada nas tensões de rotura do betão. — Os ensaios que se acabam de referir foram realizados em betão com dosagem de ligante de 300 kg m^{-3}. Ocorre perguntar se a percentagem óptima de substituição que se determinou com esta dosagem — 10 % a 20 % — se manterá com qualquer outra, ou se, pelo contrário, varia com ela.

Com o fim de não avolumar demasiadamente o trabalho experimental procedeu-se a este estudo substituindo apenas 10 % e 30 % de cimento por pozolana de Santo Antão reactivada e fazendo ensaios de compressão e flexão sòmente a 28 dias e a 1 ano. Estudaram-se dosagens de ligante desde 150 kg m^{-3} até 400 kg m^{-3}, e os resultados apresentam-se na fig. 13.1.

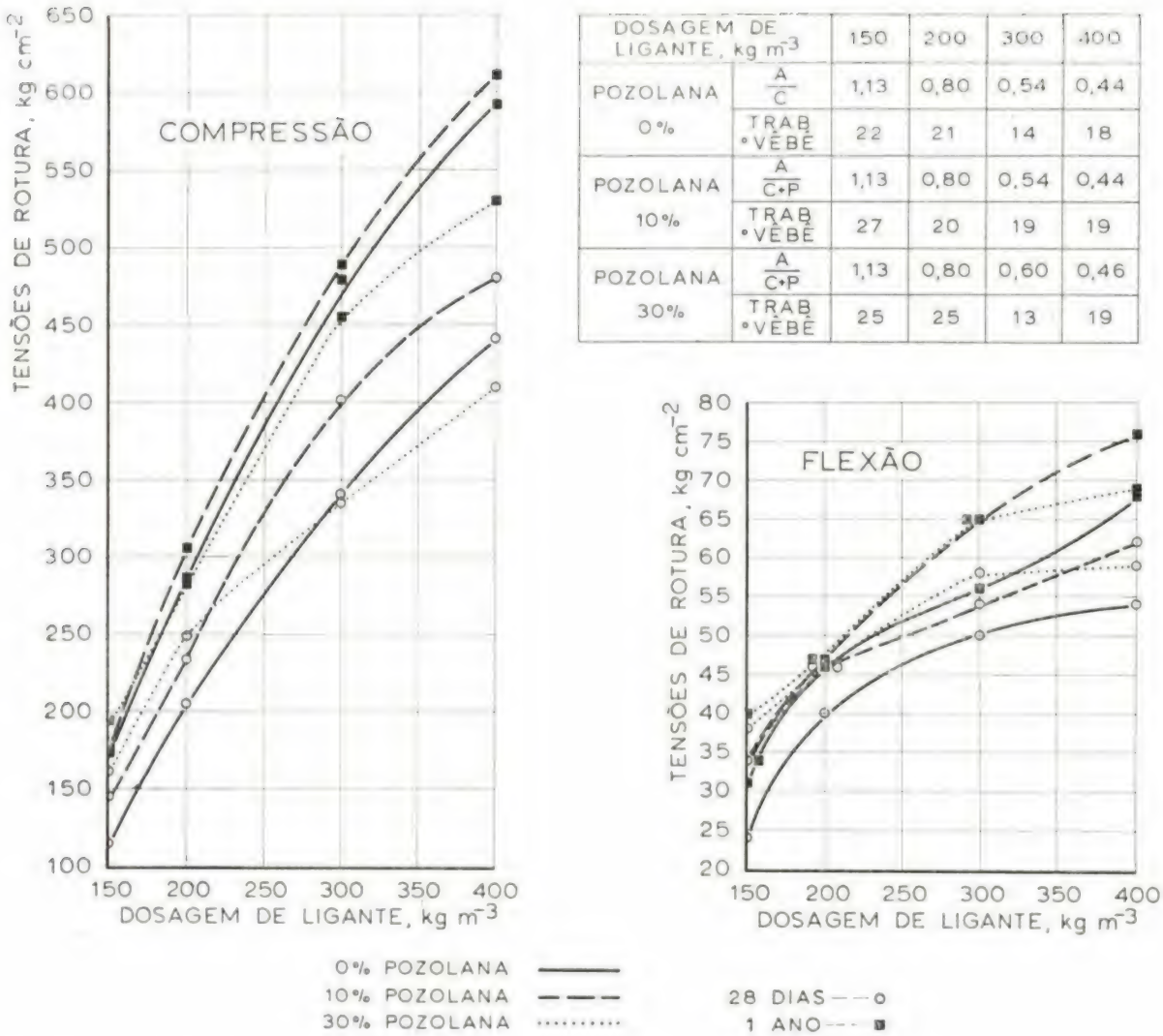
Para se obterem as melhores resistências, a subida da dosagem de ligante implica uma diminuição na percentagem de substituição de cimento por pozolana. Assim, no caso do betão com 150 e 200 kg de ligante por metro cúbico, as resistências sobem bastante quando se substitui 30 % de cimento por pozolana reactivada. Quando a dosagem de ligante é de 300 kg m^{-3}, como já vimos, a percentagem de 30 % restabelece sensìvelmente a resistência do betão sem pozolana. Para dosagens de 400 kg m^{-3}, o máximo de resistência deve ser alcançado com 10 %, e no caso de 30 % de substituição a queda na tensão de rotura relativamente ao betão sem pozolana é já de 7 % em compressão, e de 9 % em flexão a 28 dias, e de 10 % na compressão e de 0 % na flexão a 1 ano.

Estes resultados mostram, como aliás é bem conhecido, que a substituição de cimento por pozolana tem maior eficiência nos betões pobres do que nos betões ricos. Confirma-se também o resultado já verificado no § 11 de que a substituição é muito mais importante no aumento das tensões de rotura à flexão do que no das de compressão.

Julga-se também que a forma destas curvas deve ser alterada com a granulometria da areia. No caso de areias grossas, sem elementos inferiores a 0,5 ou 0,8 mm, é muito provável que se obtenham valores máximos das tensões de rotura nas dosagens elevadas, da ordem de 400 kg m^{-3}, com percentagens de substituição superiores a 10 %. Mas esta questão não foi, por agora, abordada.

14. Influência do tempo e do tipo de conservação nas tensões de rotura dos betões com pozolana natural de Santo Antão reactivada. — Na fig. 14.1 está representada a variação das tensões de rotura à compressão e à flexão de um betão com 300 kg de cimento e com 10 % e 30 % de substituição por pozolana natural de Santo Antão reactivada, no caso das curas se fazerem em ambiente saturado de humidade e ao ar livre.

Para comparar o comportamento destas mis-



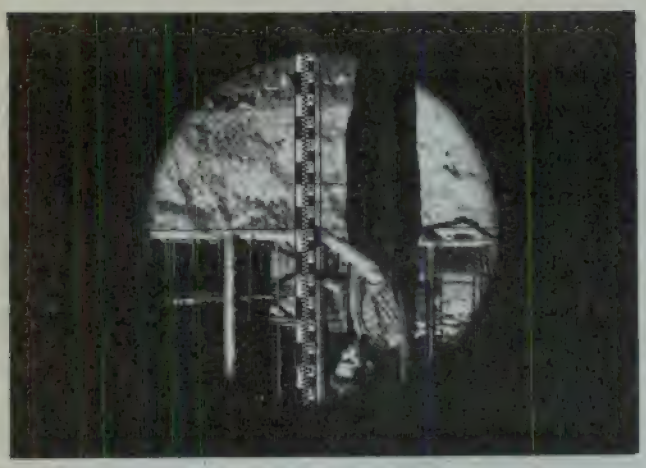
DOSAGEM DE LIGANTE, kg m^{-3}		150	200	300	400
POZOLANA 0%	$\frac{A}{C}$	1,13	0,80	0,54	0,44
	TRAB °VÊBÊ	22	21	14	18
POZOLANA 10%	$\frac{A}{C+P}$	1,13	0,80	0,54	0,44
	TRAB °VÊBÊ	27	20	19	19
POZOLANA 30%	$\frac{A}{C+P}$	1,13	0,80	0,60	0,46
	TRAB °VÊBÊ	25	25	13	19

Fig. 13.1 — Variação das tensões de rotura do betão de dosagem variável com substituição de 10 % e de 30 % de cimento por pozolana natural de Santo Antão reactivada.

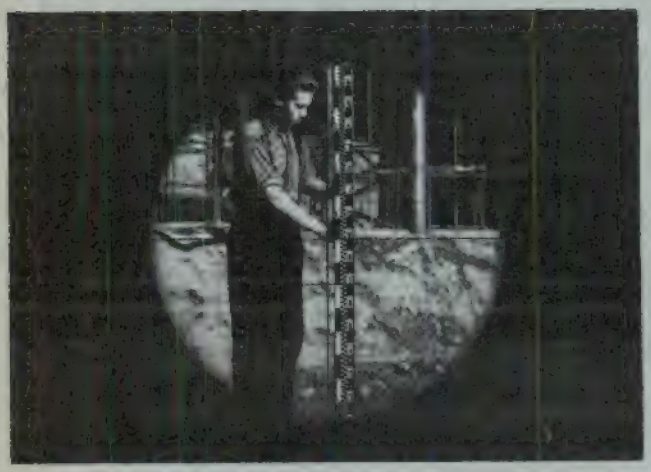
turas de um cimento portland corrente do comércio nacional com a pozolana natural de Santo Antão reactivada, nas mesmas figuras está indicada a variação da tensão de rotura de betões rigorosamente idênticos amassados com dois cimentos pozolânicos de fabrico corrente e de aplicação geral em Itália (cimentos fabricados pela Societá Calce e Cementi di Segni). Um dos cimentos pozolânicos designa-se por racional 550 (isto é, que apresenta uma tensão de rotura média de compressão a 28 dias, quando ensaiado em argamassa normal italiana — argamassa monogranular, seca e batida — de 550 kg cm^{-2}) e o outro designa-se por ARC 750, que é, além de um cimento de alta resistência química, um cimento de elevada resistência mecânica por apresentar uma tensão de rotura média de 750 kg cm^{-2} a 28 dias, também em argamassa normal italiana. As características destes cimentos e os resultados dos ensaios de recepção a que foram sujeitos, segundo as normas portuguesas, estão indicados no Apêndice.

Como se observa, com a nossa composicão de cimento e pozolana reactivada as tensões de rotura iniciais são quase duplas das alcançadas com os cimentos italianos. Pode-se também afirmar que, exceptuando o caso da compressão ao ar livre, onde o comportamento do cimento ARC 750 é francamente bom nas idades intermédias de 28 dias e 3 meses, o comportamento

ANTIGAMENTE :



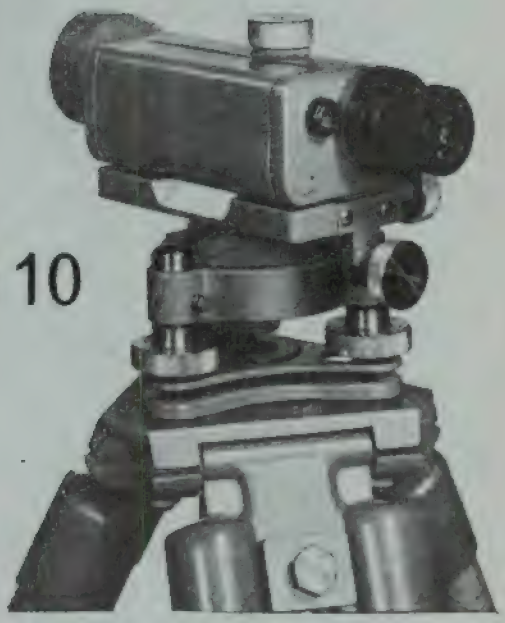
HOJE :



Com
imagem
direita
na luneta

WILD
HEERBRUGG

N 10



Trabalho cómodo e simples sem erros e sem dúvidas, sinais correctos, não invertidos, claros e rápidos.

O pequeno nível WILD N 10 com a designação «E» tem imagem direita do campo de observação na luneta. A mesma tem luminosidade igual ao modelo convencional e o mesmo tamanho.

Representantes exclusivos

WILD PORTUGAL, LDA.

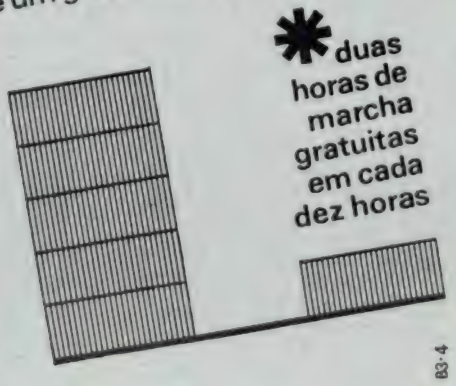
PRAÇA DAS ÁGUAS LIVRES, 8
LISBOA-2 — TELEFONE 68 11 27

DEIXE QUE OS NÚMEROS ESCOLHAM

QUANDO COMPRAR UM CAMIÃO OU UM TRACTOR

aí a experiência decide sempre pela ECONOMIA na robustez, na duração e no baixo consumo de carburante.

os camiões e tractores Berliet-Tramagal duram uma eternidade e o seu motor MAGIC * permite realizar simultaneamente uma economia de 20% e um ganho de potência de 20%



* duas horas de marcha gratuitas em cada dez horas

exito 83-4

berliet-tramagal

PARA TODAS AS CARGAS, PARA TODAS AS ESTRADAS

METALURGICA DUARTE FERREIRA, S.A.R.L.

divisão berliet RUA TOMÁS RIBEIRO, 50-A - LISBOA • RUA PASSOS MANUEL, 36 - PORTO

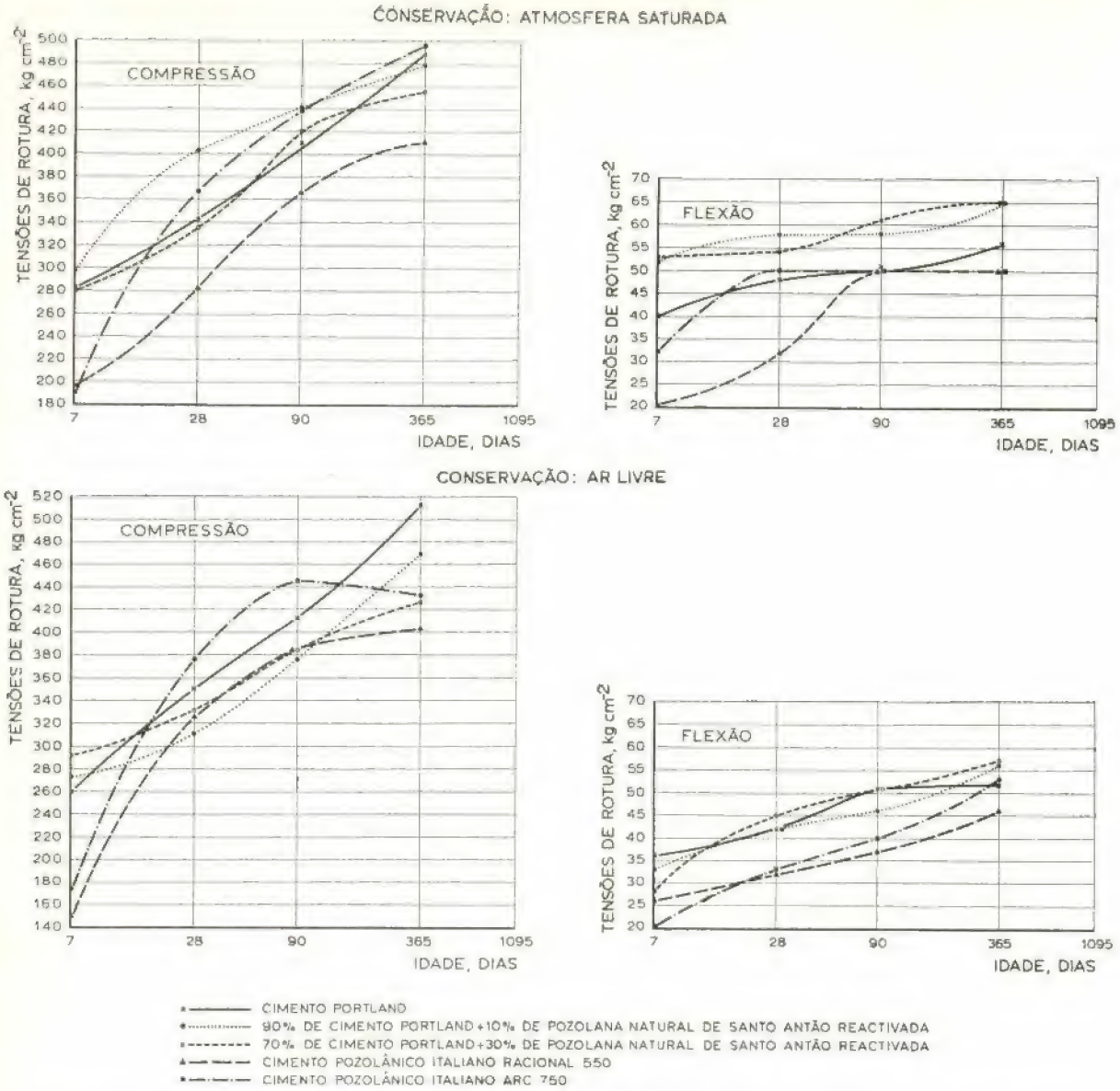


Fig. 14.1 — Variação das tensões de rotura do betão de 300 kg de ligante por metro cúbico com a idade e com o meio de conservação.

do betão com a pozolana reactivada é sempre superior ao dos cimentos italianos. Na flexão as resistências do betão com os cimentos italianos são também inferiores às dos betões com cimento portland e pozolana de Santo Antão reactivada.

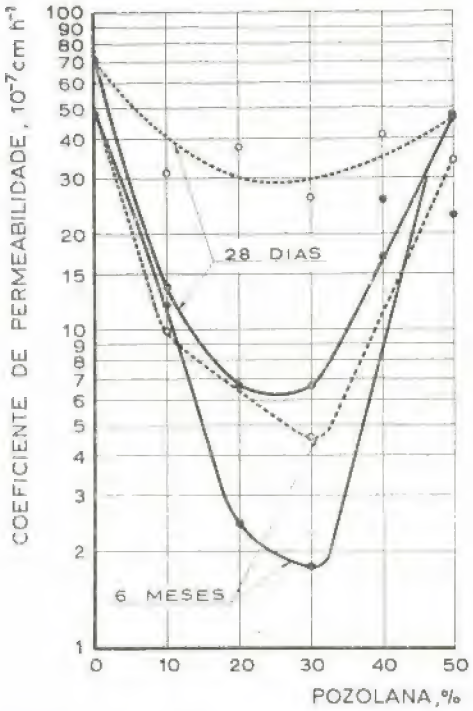
A lentidão do endurecimento do cimento italiano deve-se certamente à pequena reactividade inicial da pozolana italiana, e à natureza do clínquer que, como se sabe, é especialmente estudado para apresentar elevada resistência química e elevada reactividade com a pozolana. É também provável que o comportamento da pozolana italiana seja semelhante ao das Pedras Pretas reactivada: a elevada reactividade só se manifestará a longo prazo.

15. Influência da reactivação na permeabilidade do betão com dosagem variável de pozolana natural de Santo Antão. — Os estudos de permeabilidade foram realizados sobre betões com dosagens de 200, 300 e 400 kg de ligante por metro cúbico (Quadro 9.1) e com a máxima dimensão de inerte de 25 mm.

Empregou-se o método do cilindro furado, já descrito em diversas publicações (0.1). Os ensaios realizaram-se sob uma pressão de 25 kg cm^{-2},

sendo o coeficiente de permeabilidade determinado a partir do valor do coeficiente angular da tangente à curva de variação, com o tempo, do volume de água escoada por unidade de pressão, no ponto com a abcissa de 35 horas. Foi medido no betão com 28 dias e com 6 meses de cura em atmosfera saturada de humidade.

Os diagramas da fig. 15.1 mostram a variação do coeficiente de permeabilidade do betão com



POZOLANA, %		0	10	20	30	40	50
$\frac{A}{C+P}$	S/ REACTIV.	0,90	0,90	0,90	0,94	0,99	1,02
	C/ REACTIV.		0,90	0,90	0,94	0,99	1,02
TRAB. •VÊBÊ	S/ REACTIV.	19	20	19	11	13	9
	C/ REACTIV.		17	18	10	19	10

o------ POZOLANA SEM REACTIVAÇÃO

●—— POZOLANA COM REACTIVAÇÃO

Fig. 15.1 — Variação do coeficiente de permeabilidade do betão de 200 kg de ligante por metro cúbico em função da percentagem de substituição de cimento por pozolana natural de Santo Antão com e sem reactivação.

uma dosagem de ligante de 200 kg m^{-3}, quando se substituem quantidades crescentes de cimento por pozolana natural de Santo Antão, sem e com reactivação.

O primeiro facto notável que se observa é que a reactivação térmica da pozolana provoca um abaixamento do coeficiente de permeabilidade tanto mais importante quanto mais jovem for o betão.

O segundo é que o coeficiente de permeabilidade diminui substancialmente pela utilização da pozolana moída a um elevado grau de finura e reactivada. Um betão pobre, como o de dosagem de 200 kg m^{-3}, com um coeficiente elevado, perto do limite de utilização prática (que é de 100×10^{-7} cm h^{-1} aos 28 dias) ao substituir 20 a 30 % de cimento por pozolana reactivada tem o seu coeficiente de permeabilidade reduzido a cerca de 6×10^{-7} cm h^{-1}, valor que só se consegue no betão com granulometrias de areia muito especiais e com dosagens elevadas de cimento portland.

Para comparação, deve-se referir que os coeficientes de permeabilidade de betões idênticos, com as características indicadas no quadro 15.1, jamassados com os cimentos pozolânicos italianos á mencionados, são, a 28 dias, da ordem de grandeza dos mínimos obtidos com a pozolana natural de Santo Antão com e sem reactivação (quadro 15.1).

QUADRO 15.1

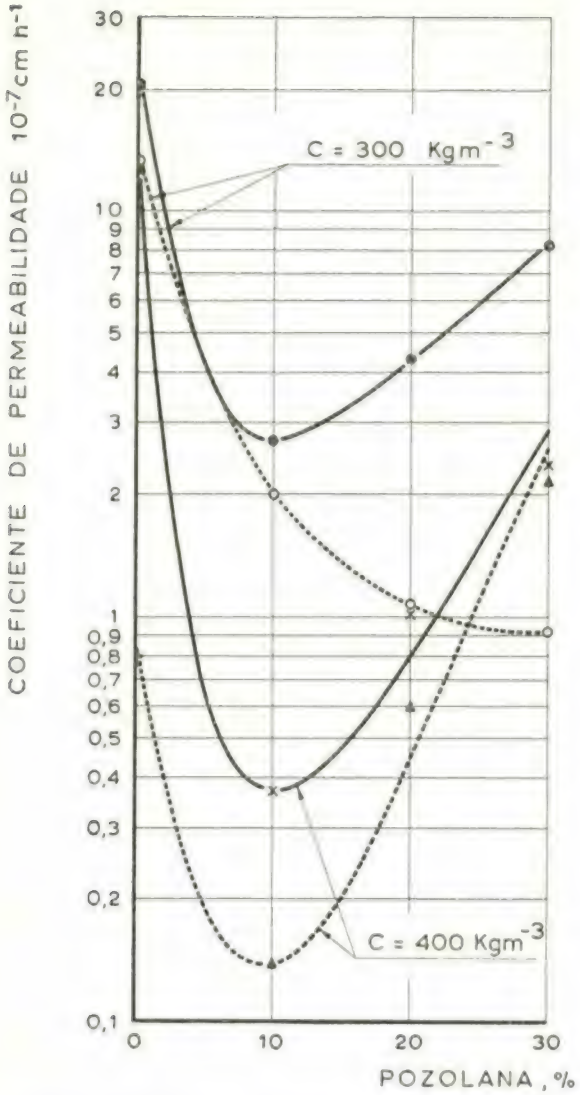
Coeficientes de permeabilidade de betões com uma dosagem de ligante de 200 kg m^{-3}, a 28 dias

Natureza do cimento pozolânico italiano	$\frac{A}{C}$	Trabalhabilidade, graus vêbê	Coeficiente de permeabilidade 10^{-7} cm h^{-1}
Racional 550	0,84	12	20,2
A R C 750	0,86	11	6,6

Aumentando a dosagem do ligante e substituindo quantidades crescentes de cimento por pozolana natural de Santo Antão reactivada, o coeficiente de permeabilidade mostra a variação indicada nos diagramas da fig. 15.2.

A percentagem óptima de substituição do cimento por pozolana é de 10 % no caso de 300 e 400 kg de ligante por metro cúbico de betão, conclusão que coincide aproximadamente com a do máximo de resistência.

A substituição de 20 % a 30 % de cimento por pozolana natural de Santo Antão reactivada no betão de 200 kg de ligante por metro cúbico,



POZOLANA, %		0	10	20	30
A/C+P	300 Kgm^{-3}	0,64	0,65	0,65	0,66
	400 Kgm^{-3}	0,47	0,50	0,53	0,54
TRAB. VÊBÊ	300 Kgm^{-3}	12	9	10	10
	400 Kgm^{-3}	13	9	12	10

——— 28 DIAS

····· 6 MESES

Fig. 15.2 — Variação do coeficiente de permeabilidade do betão em função da dosagem de ligante e da percentagem de substituição de cimento por pozolana natural de Santo Antão reactivada.

e de 10 % nos betões mais ricos, de 300 e 400 kg de ligante por metro cúbico conduz a coeficientes de permeabilidade de cerca de um décimo dos obtidos com o betão amassado exclusivamente com cimento portland.

Os valores mínimos determinados são mesmo os mais baixos dos que até hoje se observaram no laboratório. Pode-se portanto afirmar que com pozolana natural de Santo Antão reactivada é possível obter betões de estanquidade quase absoluta como diz o prof. Ferrari nas suas publicações a propósito do 'cimento pozolânico. (1.9)

16. Influência da reactivação no calor de hidratação do ligante. — Uma das propriedades fundamentais que a pozolana deve possuir quando aplicada no betão em grandes massas é a de baixar suficientemente o calor de hidratação do cimento. Por isso se determinou também a influência da reactivação da pozolana no calor de hidratação.

Empregou-se o método normalizado descrito no «Caderno de Encargos para o fornecimento e recepção do cimento pozolânico» (2.2) (método de dissolução), e as determinações foram feitas aos 3, 7 e 28 dias.

Mediram-se os calores de hidratação de misturas de cimento portland com pozolana natural de Santo Antão reactivada e não reactivada (fig. 16.1), em proporções que variaram de 0 a 50 % e apenas na proporção de 30 % com as das Pedras Pretas e do Pedregal (fig. 16.2).

Na fig. 16.3 estão indicados os calores de hidratação dos cimentos pozolânicos italianos já referidos e que têm sido mencionados neste trabalho. Como se observa, o cimento de menor resistência é também o de calor de hidratação mais baixo, atingindo valores da ordem de grandeza dos obtidos com a pozolana das Pedras Pretas e com 30 a 40 % de pozolana natural de Santo Antão não reactivada.

Os calores de hidratação das misturas de cimento com a pozolana reactivada são sistemàticamente superiores aos das misturas em que entra a não reactivada, excepção feita à pozolana do Pedregal. Para a natural de Santo Antão a diferença é tanto maior quanto maior é a sua percentagem, sendo sensìvelmente independente da idade.

Esta diferença pode explicar-se, em grande parte, pelos calores de molhagem e adsorção da pozolana reactivada, os quais, medidos pelo método da mistura com água, num calorímetro

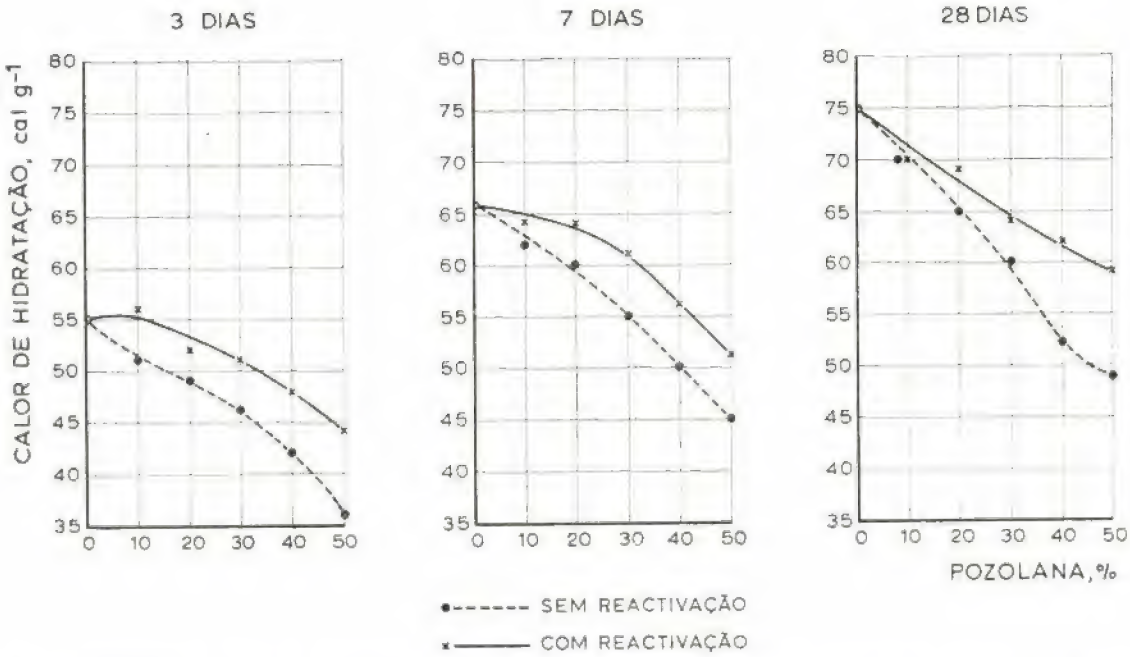


Fig. 16.1 — Variação do calor de hidratação de misturas de cimento portland com pozolana natural de Santo Antão reactivada e não reactivada, com a idade, e em função da percentagem de substituição de cimento por pozolana.

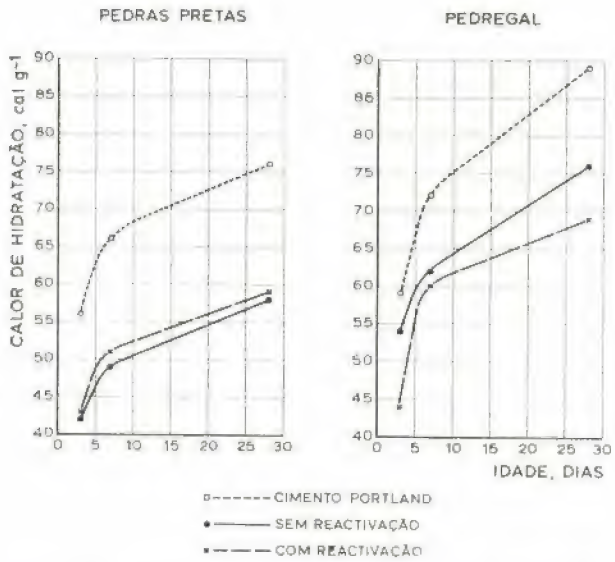


Fig 16.2 — Calores de hidratação do cimento portland e da mistura de 70 % deste cimento com 30 % de pozolanas das Pedras Pretas e do Pedregal, com e sem reactivação.

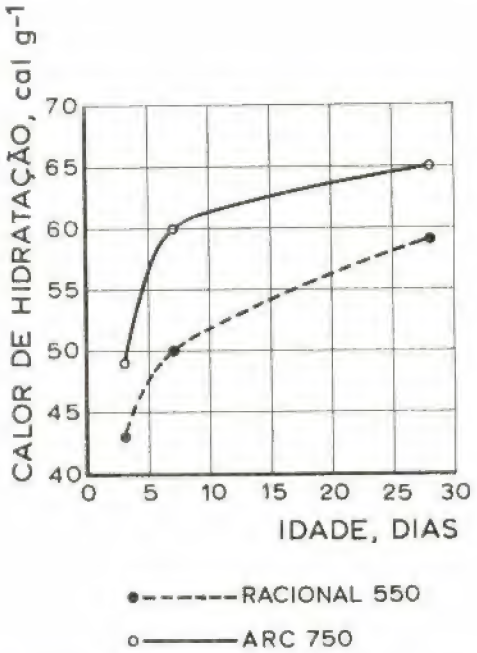


Fig. 16.3 — Calores de hidratação dos cimentos pozolânicos italianos.

vulgar, deram os resultados indicados no quadro 16.1.

Para a pozolana de Santo Antão a diferença entre os calores de hidratação dos ligantes obtidos por mistura do cimento com a pozolana reactivada e com a não reactivada está compreendida entre 24,3 cal g^{-1} (diferença do calor de molhagem e adsorção da pozolana reactivada para o calor de molhagem da pozolana em equilíbrio com a humidade ambiente) e 14,0 cal g^{-1} (diferença entre o primeiro calor e o da pozolana seca a 105°C).

QUADRO 16.1

Calores de molhagem e de adsorção das pozolanas naturais reactivadas

Estado inicial da pozolana	Calores de molhagem e adsorção cal g^{-1}		
	Santo Antão	Pedras Pretas	Pedregal
Em equilíbrio com a humidade ambiente (calor de molhagem)	2,4	1,5	0,7
Seca a 105°C (calor de molhagem)	12,7	–	–
Reactivada (calores de molhagem e de adsorção)	26,7	2,6	1,2

Foi, efectivamente, numa condição intermédia (seca a 105°C e em equilíbrio com o ambiente) que a pozolana não reactivada foi empregada nas misturas com o cimento portland para determinar o calor de hidratação.

No caso da pozolana das Pedras Pretas, a diferença entre o calor de hidratação da mistura de 70 % de cimento portland com 30 % de pozolana reactivada e não reactivada é apenas de 1 cal g^{-1}, valor que, teòricamente, deveria ser de um terço do calor de adsorção da pozolana reactivada (1,1 cal g^{-1}) mas, se atendermos aos erros experimentais com que se conhecem todos estes calores ($\pm$ 1 a $\pm$ 2 cal g^{-1}), perfeitamente admissível.

Quanto à pozolana do Pedregal, como vimos no Capítulo 1, no mecanismo da sua reactivação não intervém a saída de água adsorvida, e os resultados obtidos agora provam uma vez mais este asserto. A transformação de alguma argila em pozolana provoca um ligeiro abaixamento no calor de hidratação conferido pela pozolana ao cimento.

17. Estudo comparado do calor de hidratação com as resistências. — Como já tem sido exposto em publicações anteriores (0.1) (0.2), o calor de hidratação em si mesmo é pouco importante se não for comparado com os valores das tensões de rotura: um ligante destinado a ser aplicado em obras em que interesse o calor de hidratação será tanto melhor quanto maiores forem as resistências e menores os calores de hidratação. Rigorosamente as tensões de rotura a considerar são as de tracção devido à sua influência no fenómeno da fissuração provocada pelo arrefecimento da massa do betão.

Tem portanto importância fundamental procurar o ligante que conduz ao mínimo de subida de temperatura e ao máximo da tensão de rotura, isto é, determinar o valor mínimo do quociente $\frac{c}{\sigma}$, onde c é o calor de hidratação e σ é a tensão de rotura à tracção.

Como o intervalo da temperatura de arrefecimento da massa é função do calor de hidratação, sobretudo o dos primeiros tempos (em geral, a subida de temperatura da massa de betão dá-se na primeira semana após a betonagem) e as tensões de tracção geradas por virtude do arrefecimento atingem o valor máximo entre 1,5 e 2,5 meses após a betonagem (17.1) (17.2) (para os ritmos habituais de construção do betão em massa por camadas), vamos considerar o calor de hidratação médio entre 3 dias e 7 dias, e a tensão de rotura média entre 28 dias e 3 meses.

No trabalho que estamos descrevendo determinámos as tensões de rotura por flexão dos betões com a pozolana natural de Santo Antão e com os cimentos pozolânicos italianos. Para as outras pozolanas determinámos sòmente tensões de rotura por compressão. Mas como a adição da pozolana ao cimento portland tem por efeito aumentar mais as tensões de rotura à flexão do que as de compressão, os raciocínios feitos sobre a compressão conduzirão a resultados menos optimistas do que os realizados com base na flexão.

Comecemos então por calcular os valores médios dos calores de hidratação das misturas

de cimento e pozolana, a 3 dias e a 7 dias, em valor absoluto e em percentagem dos calores de hidratação do cimento portland base. Calculemos em seguida as médias das tensões de rotura dos betões a 28 dias e a 3 meses, também em valor absoluto e em percentagem, das tensões de rotura do betão com cimento portland exclusivamente.

Estes valores e as respectivas percentagens estão indicados no quadro 17.1.

QUADRO 17.1

Comparação dos calores de hidratação das misturas de cimento e pozolana com as tensões de rotura dos betões respectivos

Pozolana	Reactivação	Percentagem de substituição de cimento	Valores médios dos calores de hidratação a 3 dias e a 7 dias		Valores médios das tensões de rotura a 28 dias e a 3 meses				Quocientes $\frac{c}{\sigma}$	
					Compressão		Flexão		Compressão	Flexão
			cal g^{-1}	c, %	kg cm^{-2}	σ, %	kg cm^{-2}	σ, %		
–	–	0	60,5	100	363	100	59 5	100	1,00	1,00
Santo Antão	Sem reactivação	10	56,5	93	342	94	67,0	113	0,99	0,82
		20	54,5	90	348	96	65,5	110	0,94	0,82
		30	50,5	84	321	88	61,5	103	0,95	0,82
		40	46,0	76	268	74	58,5	99	1,03	0,77
		50	40,5	67	212	58	49,5	83	1,15	0,81
	Com reactivação	10	60,0	99	410	113	68,5	115	0,88	0,86
		20	58,0	96	398	110	73,5	124	0,87	0,78
		30	56,0	93	352	97	71,0	120	0,96	0,77
		40	52,0	86	283	78	64,5	109	1,10	0,79
		50	47,5	78	258	71	49,0	82	1,10	0,95
Pedras Pretas	–	0	60,5	100	354	100	–	–	1,00	–
	Sem reactivação	30	45,5	75	262	74	–	–	1,01	–
	Com reactivação	30	47,0	78	332	94	–	–	0,83	–
Pedregal	–	0	65,5	100	374	100	–	–	1,00	–
	Sem reactivação	30	58,0	88	302	81	–	–	1,08	–
	Com reactivação	30	52,0	79	308	83	–	–	0,95	–
Cimentos pozolânicos italianos										
Racional 550			46,5	–	324	–	41,0	–	–	–
ARC 750			54,5	–	402	–	50,0	–	–	–

Nas duas últimas colunas do quadro figuram os quocientes $\frac{c}{\sigma}$.

Nas duas últimas linhas estão calculadas as médias dos calores de hidratação a 3 dias e a 7 dias e das resistências à compressão e à flexão a 28 dias e a 3 meses dos cimentos pozolânicos italianos com os quais temos vindo a comparar o comportamento das nossas misturas.

Para a pozolana de Santo Antão verifica-se que os valores mínimos do quociente $\frac{c}{\sigma}$ na flexão são obtidos com 40 % de pozolana não reactivada, e com qualquer percentagem entre 20 % e 40 % da pozolana reactivada. Estes mínimos são pràticamente coincidentes (0,77 a 0, 79).

Isto significa que a reactivação tem pouco ou nenhum interesse para melhorar o calor de hidratação. Como vimos, o calor de hidratação das misturas feitas com a pozolana reactivada é mais elevado, o que se deve ao calor de molhagem e adsorção. Embora este aumento seja compensado por maiores valores das tensões de rotura, a subida destas não chega para contrabalançar a elevação do calor de hidratação. Na compressão parece haver uma maior vantagem na reactivação pois o valor mínimo do coeficiente $\frac{c}{\sigma}$ (0,87 obtido com 20 % de pozolana reactivada) é menor que o mínimo obtido com a pozolana não reactivada (0,94, também com 20 % de substituição).

Sobre este assunto há, no entanto, uma observação a fazer. Como vimos, a diferença entre os calores de hidratação obtidos com a pozolana natural de Santo Antão reactivada e não reactivada é devida apenas aos calores de molhagem e adsorção, e então as 14 a 24 calorias por grama de pozolana reactivada gastas na molhagem e adsorção de água por esta pozolana *tendem apenas a elevar a temperatura da massa de betão de alguns graus centígrados durante a amassadura.* De facto, no caso de um betão com 200 kg de ligante, 2000 kg de inerte, e 180 l de água por metro cúbico, no qual se substitui 20 % de cimento por pozolana reactivada, o aumento de temperatura do betão fresco devido à adsorção e molhagem de 40 kg de pozolana reactivada é de 0,9 a 1,6 °C, adoptando para calor específico dos materiais sólidos o valor de 0,20 cal g^{-1} $°C^{-1}$.

O calor de molhagem e adsorção, manifestando-se desde os primeiros instantes da amassadura, tem por efeito elevar a temperatura de colocação do betão de cerca de 1 a 1,5 °C, o que não apresenta os inconvenientes de a subida se dar com o betão já no estado sólido.

Mas onde o benefício da reactivação se torna notável é na pozolana das Pedras Pretas em que o quociente $\frac{c}{\sigma}$ desce de 1,01 para 0,83; se se tivessem feito ensaios de flexão é provável que este valor fosse ainda inferior, o que conduziria a um coeficiente mais baixo do que o obtido com a pozolana de Santo Antão.

Conclui-se portanto que a pozolana das Pedras Pretas melhora notàvelmente as suas propriedades de aplicação ao betão em grandes massas pela reactivação térmica.

Quanto à pozolana do Pedregal observa-se também que ela beneficia pelo tratamento térmico, atingindo um valor de $\frac{c}{\sigma}$ comparável ao da pozolana de Santo Antão reactivada, na mesma proporção de 30 % de substituição de cimento por pozolana.

Dada a impossibilidade de calcular os coeficientes $\frac{c}{\sigma}$ para os cimentos pozolânicos italianos, em valor relativo, visto não possuirmos elementos referentes ao cimento portland base, vamos considerar os valores absolutos do calor de hidratação e das tensões de rotura, indicados nas duas últimas linhas do quadro 17.1.

Para o calor de hidratação do cimento racional 550 (46,5 cal g^{-1}) verifica-se que apenas a mistura de 30 % de pozolana reactivada das Pedras Pretas conduz a uma tensão de rotura de compressão da mesma ordem de grandeza; todas as outras misturas, para o mesmo calor de hidratação, conduzem a tensões de rotura inferiores. Porém, na flexão, nenhuma das misturas por nós estudadas apresenta tensões de rotura tão baixas.

Para o cimento ARC 750, nenhuma das pozolanas estudadas, com o nível do calor de hidratação de 54,5 cal g^{-1}, conduz a resistências de compressão tão elevadas. Na flexão verifica-se o inverso. Nenhuma das nossas misturas apresenta tensões de rotura tão baixas.

Conclui-se portanto que os cimentos pozolânicos italianos apresentam resistências de compressão superiores às obtidas por nós, e resis-

tências de flexão manifestamente inferiores. O risco de fissuração do betão em massa fabricado com os cimentos pozolânicos italianos é portanto maior que o do fabricado com as pozolanas em estudo.

18. Influência da reactivação na resistência química conferida ao cimento.

18.1. Ensaios de pozolanicidade. — Os ensaios de pozolanicidade foram realizados pelo método indicado no «Caderno de encargos para o fornecimento e recepção de pozolana» (2.1), preconizado por Fratini. (18.1)

Os pontos experimentais que se obtiveram estão marcados nos diagramas da fig. 18.1. Para com-

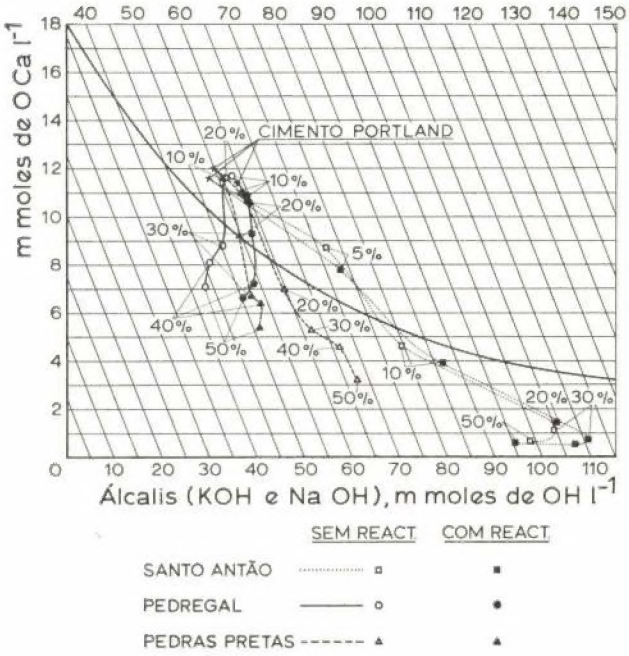


Fig. 18.1 — Pozolanicidade das misturas de cimento portland com diferentes proporções de pozolanas naturais de Santo Antão, Pedras Pretas e Pedregal, com e sem reactivação.

paração indica-se nesta figura a posição dos pontos representativos correspondentes aos cimentos pozolânicos italianos racional 550 e ARC 750.

Os trabalhos em curso no Laboratório sobre a acção do ião sulfato na formação do sulfoaluminato de cálcio expansivo (sal de Candlot) mostram que a resistência do ligante é tanto maior quanto mais afastado está o ponto representativo da sua pozolanicidade da curva de equilíbrio da solubilidade do hidróxido de cálcio em função do teor de álcalis. Esta distância está relacionada com o pH da solução de equilíbrio que, quanto mais baixo for, menor probabilidade haverá da formação do sulfoaluminato de cálcio expansivo.

Aceitando este princípio verifica-se que a reactivação da pozolana influi pouco tanto na posição do ponto representativo da pozolanicidade (no caso da pozolana de Santo Antão) como na sua distância à curva da solubilidade de equilíbrio.

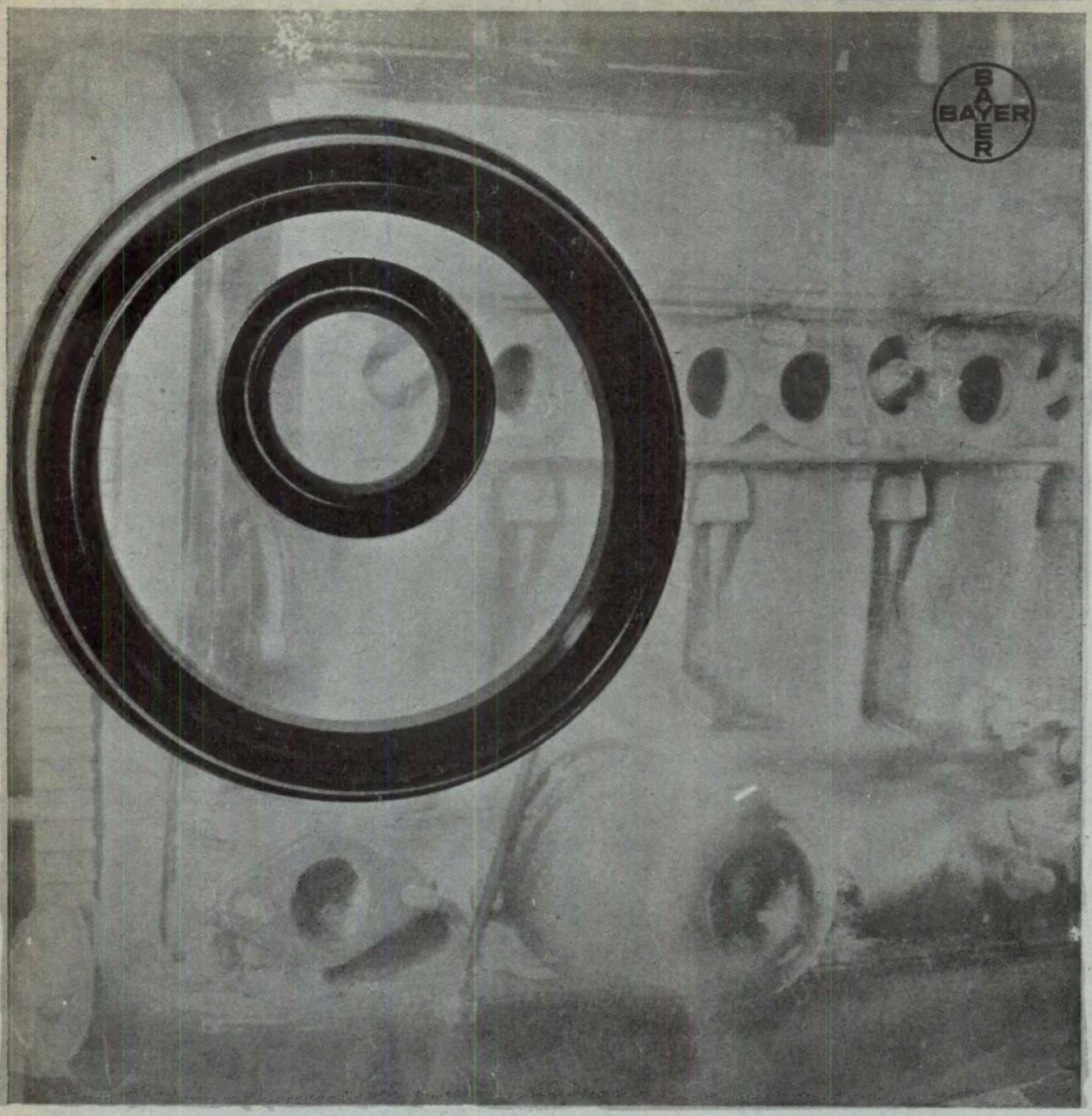
Prevê-se assim que a resistência química não seja pràticamente afectada pela reactivação da pozolana.

18.2. Ensaios com argamassas conservadas na água do mar. — A confirmação deste resultado é feita através de um ensaio de resistência química duma argamassa pobre constituída pela mistura de cimento e pozolana e por um inerte decomponível pela acção dos sulfatos em presença de um meio saturado de hidróxido de cálcio. (18.2)

Os ensaios são realizados segundo uma técnica que tem sido utilizada no Laboratório Nacional de Engenharia Civil para comparar a resistência química de diferentes ligantes à acção dos sulfatos, determinando o tempo necessário para a decomposição na água do mar das argamassas acima referidas.

Como se sabe, dada a inexistência de métodos que permitam medir a resistência química de um ligante, em valor absoluto, tal como se pode medir uma resistência às forças, por exemplo, necessário se torna recorrer a métodos comparativos que permitam, uma vez conhecido prèviamente o comportamento real sob o ponto de vista de resistência química desse ligante sujeito a tal ensaio, determinar, por comparação e empìricamente, a resistência de outros ligantes.

Os ensaios são realizados sobre prismas com $4 \times 4 \times 16$ cm^3, de argamassa com o traço de 1 : 5 em peso, uma relação $\frac{A}{C} = 1{,}00$, e em que a areia é constituída por granito alterado de S. Gens (isto é, com o feldspato caulinizado) britado e separado pelos peneiros de abertura 0,84 mm e 0,42 mm. Os ligantes destas argamassas são constituídos por misturas de cimento portland com diferentes proporções de pozolana (0 a 50 %) sem reactivação e com reactivação.



Empanques para eixos, de Perbunan N 2818.

Mesmo quando expostos a provas dificeis os empanques de Perbunan N 2818 duram mais.

Sempre que se trate de vedar peças de movimento radial os empanques são imprescindiveis. Servem especialmente para vedar as engrenagens de automóveis ou os mancais de eixos. Afim de evitar mudanças frequentes, morosas e caras, de tais elementos de vedação, é preciso que sejam duradouros, apesar de estarem expostos a provas dificeis. Estão continuamente em contacto com óleos e outros lubrificantes, e precisam, portanto, de ser muito resistentes a eles. Porém, para garantir uma vedação irrepreensivel a parte vedante deve ter boas propriedades de elasticidade. Sob condições de uso normal os empanques terão, além disso, de acusar apenas um desgaste diminuto e um baixo coeficiente de atrito. O «compression set» deve igualmente ser baixo, e, finalmente, têm tais elementos de vedacão de proporcionar bom funcionamento, também a temperaturas baixas.

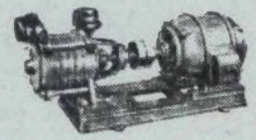
A todas estas condições corresponde o ®Perbunan N 2018, uma borracha nitrilica do vasto sortimento da Bayer de Leverkusen. Tem problemas que desejaria solucionar com Perbunan N? Escreva, então, á nossa representaçao.

perbunan n BAYER

3408

S.A.R.L. QUIMICOR, REPRESENTANTE EM PORTUGAL
LISBOA: RUA SOCIEDADE FARMACÊUTICA, 3, TEL. 42194
PORTO: RUA DE SANTOS POUSADA, 441, TEL. 54141

BOMBAS



Se tem um problema de bombas, consulte

VASCO PESSOA, LDA.

Rua da Boavista, 63

LISBOA

Companhia Portuguesa de Trefilaria

S. A. R. L.

ARMADURAS PRÉ-FABRICADAS **MALHASOL**

Tensão de segurança 3.000 Kg/cm²

AÇO BI

Tensão de segurança 4.000 Kg/cm²

AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA PARA BETÃO ARMADO

que pela eficiência técnica e económica a que conduzem, são um indispensável elemento na moderna construção civil

Para qualquer obra em betão armado consulte:

DIAL — GABINETE TÉCNICO

R. DO INSTITUTO INDUSTRIAL, 18-1.º Dt.º

TELEFONES 67 12 24/5 E 67 37 85 — LISBOA

Prédios, empenas, caves. Depósitos para águas, vinhos e aguardentes

Facultam-se certificados de ensaio dos Laboratórios Nacional de Engenharia Civil e da Junta Nacional do Vinho.

«IMPERMEÁBILIS»

O impermeabilizante oficialmente aconselhado em todas as argamassas de cimento

REVENDEDORES EM LISBOA:

João Pereira Vareiro & Filhos, Lda.
Rua Augusto José Vieira, 12 — Telef. 84 74 80

Manuel Pereira Matias, Lda.
Rua de Pedrouços, 105-A — Telef. 61 11 53

Manufacturas de Cimento Fortex, Lda.
Estrada de Benfica, 727 — Telef. 70 21 75

Sequeira & Santos, Lda.
R. José Joaquim Marques, 113—Tel. 02 61 05—MONTIJO

Distribuidor geral para todo o Império Português:

ANSELMO DE MATOS

Av. Almirante Reis, 179, r/c — Telef. 4 64 39

LISBOA

FUNDAMENTOS DAS RADIOCOMUNICAÇÕES

POR

MANUEL JOSÉ ABREU FARO

PROF. DO I. S. T.

PREÇO = 30$00 DESCONTO 10% AOS ASSINANTES

EDIÇÃO DA TECNICA